

Rozdział III

CZYNNIKI CHEMICZNE I BIOLOGICZNE OBECNE W ŻYWNOŚCI, GLEBIE, WODZIE I POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM ŚRODOWISKA BYTOWANIA

1. ŻYWNOŚĆ – SUBSTANCJE OBCE

A. Celowo dodane

Współcześnie prawie cała żywność konsumowana przez człowieka jest poddawana procesom przerobu, konserwowania i przetwarzania. Działania te mają na celu poprawę jakości poprzez:

- wywołanie wzrostu atrakcyjności nabywczej;
- poprawę właściwości organoleptycznych żywności i ograniczenia niekorzystnych zmian (smaku, zapachu, barwy itp.);
- niedopuszczenia do biologicznego skażenia żywności i wydłużenia czasu przydatności do spożycia;
- zapewnienie stałego składu i jakości;
- dostosowanie do wymogów dietetycznych określonych grup nabywców (wyroby bezglutenowe, niskokaloryczne itp.);
- usprawnienie procesu produkcyjnego, zmniejszenia strat itp.

Istniejące procesy nasilonej międzynarodowej wymiany gospodarczej powodują potrzebę ujednolicenia przepisów prawnych dotyczących handlu żywnością. W okresie gospodarki nakładowo-rozdzielczej i niedoborów żywności w Polsce problem ten miał jedynie marginalne znaczenie. W momencie przystąpienia Polski do Unii Europejskiej przepisy obowiązujące w naszym kraju stały się zgodne z unijnymi. W tej chwili konsument chroniony jest przez wspólnotowy system bezpieczeństwa. Podstawowymi aktami prawnymi są ustawy: Dz.U. Nr 94, poz. 933 z 2004 roku; Dz.U. Nr 79, poz. 693 z 2005 roku i nowa ustawa z 25 sierpnia 2006 roku o Bezpieczeństwie Żywności i Żywienia – Dz.U. Nr 171, poz. 1225.

Substancje dodawane do żywności noszą nazwę **dodatków funkcjonalnych**. Według Zarządzenia Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej Nr 233 z 31 marca 1993 roku („Moni-

tor Polski” Nr 22/1993) dodatki do żywności definiowane były jako „**substancje dodatkowe dozwolone w środkach spożywczych i użytkach**”. Aktualnie definiuje się substancję dodatkową jako substancję, która nie jest zwyczajowo odrębnie spożywana jako żywność, niebędąca typowym składnikiem żywności, niezależnie od tego, czy posiada wartość odżywczą, czy nie, której celowe użycie technologiczne w procesie produkcji, przetwarzania, przygotowania, pakowania, przewozu i przechowywania żywności spowoduje lub może spowodować, że substancja ta stanie się bezpośrednio lub pośrednio składnikiem środka spożywczego albo półproduktów będących jego komponentami (Dz.U. Nr 171, poz. 1225 z 2006 roku). Większość konsumentów jest wrogo nastawiona do produktów zawierających dodatki do żywności. Szczególnie negatywnie odbierane są substancje syntetyczne, zwłaszcza barwniki i konserwanty chemiczne. Wynika to z niezrozumienia roli tych substancji i negatywnych doświadczeń z czasów, gdy dodatki do żywności pełniły funkcję niepełnowartościowych substytutów, szczególnie w czasie wojny. Takie obawy wynikają także z wielu doniesień prasowych informujących o negatywnych skutkach stosowania tych substancji. W większości przypadków doniesienia te nie wytrzymują weryfikacji i oparte są na niesprawdzonych informacjach. Do kręgów opiniotwórczych nie dociera informacja, że stosowanie niektórych dodatków, choć być może stwarzające pewne zagrożenia, zabezpiecza konsumenta przed szkodliwym wpływem rozwoju mikroorganizmów i powstawaniem szkodliwych substancji (np. toksyn, produktów jęlczenia tłuszczów, tworzenie się glikoli itp.). Każda substancja dodawana do żywności musi przejść odpowiednie badanie toksykologiczne, uwzględniające bardzo duży margines bezpieczeństwa. W badaniach tych uwzględnia się efekty długotrwałego działania, synergizmu, bioakumulacji i inne. Generalnie rzecz biorąc substancje mogące ulegać bioakumulacji i dające skutki odległe (efekty oddziaływania na materiał genetyczny) nie mogą być w ogóle stosowane jako substancje celowo dodane. Bardzo istotne jest określenie „**dopuszczalnego dziennego pobrania**” (*acceptable daily intake – ADI*). Oznacza ono „ogólną ilość substancji wyrażonej w mg/kg masy ciała człowieka, jaką może on zgodnie z aktualnym stanem wiedzy pobierać ze wszystkich źródeł codziennie przez całe życie bez szkody dla organizmu”. Wartości te określone są przez Komitet Ekspertów FAO/WHO do spraw Dodatków do Żywności. Prowadzone badania powodują ciągle zmiany listy substancji dozwolonych, jak i dawek ADI. Ogólnie substancje dodatkowe mogą być stosowane w żywności, jeżeli:

- 1) przy dozwolonym poziomie nie stanowią zagrożenia dla zdrowia lub życia człowieka;
- 2) ich stosowanie jest uzasadnione technologicznie, a cel stosowania nie może być osiągnięty w inny sposób, praktycznie możliwy z punktu widzenia technologicznego i ekonomicznego;
- 3) ich użycie nie wprowadza konsumenta w błąd.

Istotne znaczenie ma pojęcie *quantum satis* zalecające stosowanie danej substancji w dawce minimalnej i niezbędnej do uzyskania zamierzonego efektu.

Polskie prawodawstwo wyróżnia następujące grupy dodatków funkcjonalnych:

- barwniki;
- substancje aromatyczne;
- rozpuszczalniki (rozcieńczalniki) do substancji aromatycznych;
- substancje konserwujące;

- przeciwutleniające i synergenty;
- kwasy, zasady, sole;
- substancje stabilizujące i emulgujące;
- substancje zagęszczające;
- substancje klarujące (środki filtracyjne);
- rozpuszczalniki ekstrakcyjne;
- substancje wzmacniające smak i zapach;
- substancje wzbogacające;
- substancje stosowane na powierzchnię;
- substancje słodzące.

W rzeczywistości wiele substancji odgrywa wieloraką rolę i może równocześnie należeć do kilku grup. Na opakowaniu produktu konsument znajduje w opisie składu często sygnatury E z kodem cyfrowym. Jest to międzynarodowy kod identyfikujący stosowany we wszystkich krajach Unii Europejskiej według tego systemu (**INS – International Numbering System**). Istnieje prosta możliwość identyfikacji rodzaju substancji dodanej do żywności.

Metody konserwowania żywności ogólnie można podzielić na następujące grupy:

- metody fizyczne:
 - obróbka termiczna: wysoką i niską temperaturą, czyli gotowanie; smażenie, pieczenie, mrożenie itd.,
 - metody odwadniające: liofilizacja, suszenie,
 - metody radiacyjne: stosowanie promieniowania jonizującego w dawkach niepowodujących powstawania wtórnej promieniotwórczości;
- metody chemiczne: solenie, peklowanie i inne sposoby stosowania dodatków utrwalających,
- metody biologiczne: kiszenie, kwaszenie, marynowanie, fermentacje itd.

Oprócz tego istnieją metody łączące działanie kilku czynników, jak na przykład wędzenie, gdzie oprócz elementu fizycznego jakim jest temperatura i spadek zawartości wody, działają substancje chemiczne będące składnikami dymu. Każda ze znanych metod ma swoje zalety, jak i wady, co powoduje ograniczoną ich stosowania.

Podczas przechowywania żywności zachodzi w niej szereg zmian. Można je podzielić na:

- fizyczne: na przykład schnięcie,
- chemiczne: na przykład utlenienie,
- biochemiczne,
- mikrobiologiczne,
- fizjologiczne.

W celu zachowania naturalnych właściwości żywności stosowane są **substancje utrwalające**. Ogólnie można je zaliczyć do następujących grup:

- substancje konserwujące,
- przeciwutleniające,
- regulatory kwasowości i stabilizatory.

Stosowanie substancji konserwujących (konserwantów) zapobiega zmianom mikrobiologicznym i chemicznym w żywności. Dzięki ich stosowaniu wydłuża się czas

przechowywania i zwiększa się bezpieczeństwo spożycia produktów, na przykład przez zahamowanie rozwoju bakterii typu *Clostridium botulinum*. Substancje stosowane muszą spełniać wiele wymogów. Nie mogą one wywoływać zmian organoleptycznych, a także muszą wykazywać się brakiem toksyczności dla konsumenta. Powinny one wykazywać wysoką skuteczność poprzez oddziaływanie na szerokie spektrum mikroorganizmów. Poszczególne środki konserwujące różnią się działaniem na drobnoustroje. Dlatego niezbędny jest dobór odpowiedniego preparatu, w zależności od rodzaju konserwowanej żywności jak i występujących w niej mikroorganizmów. Nie każda substancja hamująca rozwój drobnoustrojów jest konserwantem. Takie substancje, jak: sól, cukier, ocet i etanol, będące składnikami żywności, ale posiadające właściwości ograniczające rozwój drobnoustrojów, konserwantami nie są. Za **konserwanty** uznajemy te substancje, które działają w dawkach niższych niż 0,2%. Najpopularniejszym środkiem konserwującym stosowanym od przeszło 100 lat, jest **kwas benzoesowy** E 210 i jego sole: sodowa, potasowa i wapniowa (E 211, E 212, E 213). Znajduje on zastosowanie w konserwowaniu produktów stosunkowo kwaśnych (pH 3–4,5), takich jak przetwory owocowo-warzywne, margaryny, napoje alkoholowe, przetwory mleczne, rybne i inne. Działanie jego polega na wpływaniu na system enzymatyczny komórek drobnoustrojów. Dotyczy ono nie tylko komórek roślinnych, ale i form przetrwalnikowych. Zaletą kwasu benzoesowego jest fakt, że nie ulega on bioakumulacji i jest szybko wydalany z organizmu. Istnieją doniesienia, że spożywany w dużych ilościach może nasilać objawy alergiczne u osób uczulonych na kwas acetylo-salicylowy. Istnieje wysokie prawdopodobieństwo, że efekt ten wynika z podobieństwa budowy chemicznej tych substancji.

Kwas sorbowy i jego sole (E 200–E 203) jest jednym z najbezpieczniejszych środków konserwujących, gdyż jest to nienasycony kwas tłuszczowy, który w organizmie człowieka ulega typowym dla tłuszczów przemianom (β -oksydacji). Jego skuteczność w środowisku kwaśnym jest wyższa od kwasu benzoesowego. Niestety jego roztwory wodne nie są trwałe, gdyż łatwo ulegają utlenieniu. Znajduje on zastosowanie w serowarstwie oraz przy konserwowaniu przetworów owocowych, cukierniczych, napojów bezalkoholowych i wina.

Najbardziej krytykowanymi substancjami o właściwościach konserwujących są azotany (V): E 251 azotan sodu, saletra chilijska, E 252 azotan potasu, saletra indyjska/azotany (III) (azotyny) (E 249 azotyn potasu, E 250 azotyn sodu). Azotany (V) nie mają właściwości ograniczania rozwoju bakterii, a właściwości te pojawiają się dopiero po ich redukcji do azotynów (azotanów [III]). Te z kolei działają praktycznie tylko na bakterie, ale nie hamują wzrostu grzybów pleśniowych. Cenną cechą azotynów z punktu widzenia przetwórstwa mięsnego jest tworzenie nitrozomioglobiny, w wyniku reakcji z hemoglobina konserwowanego mięsa. Ma ona różowe zabarwienie, traktowane przez konsumentów jako dowód świeżości wyrobu. Większość konsumentów wysoko ceni także walory smakowe wyrobów peklowanych (konserwowanych zalewami azotanowymi). Niestety azotyny są toksyczne, a śmiertelna dawka dla człowieka wynosi około 32 mg/kg masy ciała. W przypadku przetworów domowych istnieje nawet możliwość śmiertelnego zatrucia. Drugie zagrożenie wiąże się z potencjalną możliwością przekształcania się związków z azotem azotanowym w rakotwórcze N-nitrozaminy. Jednak fakt, że peklowanie jest praktycznie jedyną skuteczną metodą chro-

niąca przetwory mięsne przed rozwojem beztlenowców, w tym *Clostridium botulinum*, powoduje potrzebę ich stosowania.

Barwniki

Stosowanie barwników związane jest z pragnieniem podwyższenia atrakcyjności spożywczej żywności. Wiąże się z potrzebą przywrócenia barwy naturalnej lub jej zachowaniem, a także chęcią nadania nowej barwy odbieranej przez konsumentów jako atrakcyjna. W przypadku produktów żywnościowych, takich jak wyroby cukiernicze (ciastka, cukierki, galaretki itp.) – które niekiedy nie posiadały własnej barwy lub barwa ta była nieatrakcyjna – rolą barwników jest zniwelowanie tych wad. Barwniki stosowane są zarówno do barwienia powierzchni produktów, jak i w masie.

Na ogół barwniki spożywcze dzieli się na:

- naturalne (lub syntetyczne i identyczne z naturalnymi),
- syntetyczne nieorganiczne,
- syntetyczne organiczne.

Barwniki spożywcze często uważane są za szkodliwe. W związku z tym, zarówno ilość, jak i rodzaj stosowanych barwników poddawane są szczególnym rygorom. W Polsce uważa się, że barwniki stosowane powinny być tylko tam, gdzie jest to niezbędne. Preferuje się barwniki naturalne. Prawodawstwo bardzo ściśle normuje, które produkty mogą być barwione i jakimi barwnikami. W wielu krajach nienależących do Unii Europejskiej stosowane są jednak normy narodowe. Wynika to z uwarunkowań historycznych i specyfiki poszczególnych rynków. W naszym kraju funkcjonuje, zgodnie z unijnymi przepisami, zakaz barwienia wielu środków spożywczych.

W stosunku do barwników obowiązują ogólne zasady jak do substancji dodatkowych, zabraniające stosowania ich do:

- 1) żywności nieprzetworzonej, czyli środków spożywczych, które nie podlegały żadnemu traktowaniu powodującemu zmianę ich oryginalnego stanu;
- 2) miodu pszczelego;
- 3) niezemulgowanych olejów i tłuszczów pochodzenia zwierzęcego;
- 4) masła;
- 5) mleka pełnego, półtłustego i odtłuszczonego, pasteryzowanego i sterylizowanego oraz pasteryzowanej śmietany i śmietanki;
- 6) niearomatyzowanych i bez dodatków smakowych fermentowanych przetworów mlecznych, zawierających żywe kultury bakterii;
- 7) naturalnych wód mineralnych, źródlanych i stołowych;
- 8) kawy z wyjątkiem aromatyzowanej kawy instant i ekstraktów kawy;
- 9) herbaty w liściach niearomatyzowanej;
- 10) cukru;
- 11) suchych makaronów, z wyjątkiem makaronów bezglutenowych;
- 12) maślanki naturalnej niearomatyzowanej.

Do najpopularniejszych **barwników naturalnych** należą: kurkuma (kurkumina) E 100; ryboflawina (wit. B2) E 101; chlorofile i chlorofiliny E 140 i ich sole miedziowe; karmele E 150; karotenoidy E 160; antocyjany E 163. Otrzymuje się je z produktów pochodzenia roślinnego, zwierzęcego lub są to substancje mineralne. Wadą barw-

ników naturalnych jest ich cena oraz często mała trwałość (płowieją na świetle, rozkładają się w podwyższonej temperaturze). Wad tych na ogół nie posiadają barwniki sztuczne. W większości są to związki azotowe (jedno- lub dwuazowe). Bardzo niewielka liczba znanych barwników syntetycznych znalazła zastosowanie do barwienia żywności. Są to te substancje, które przy aktualnym stanie wiedzy można uznać za nieszkodliwe dla zdrowia. W stosunku do niektórych barwników syntetycznych, w większości niedopuszczonych do stosowania w naszym kraju, istnieją podejrzenia o działanie rakotwórcze w stosunku do zwierząt. Musimy jednak pamiętać, że podobne zarzuty dotyczą wielu substancji naturalnych, a droga od stwierdzenia potencjalnej rakotwórczości do jej potwierdzenia jest daleka.

Substancje słodzące

Względy dietetyczne powodują, że współcześnie na świecie występuje tendencja do zastępowania cukrów, a przede wszystkim sacharozy, niskokalorycznymi substytutami. Są one na ogół słodsze od sacharozy (cukru buraczanego). Słodkość sacharozy przyjmuje się za równą 1,0. Substancje słodzące dzieli się na dwie grupy:

1. Syntetyczne wypełniacze, które są na ogół mniej słodkie od sacharozy (np. sorbitol-polialkohol, słodkość 0,6). Posiadają one wartość odżywczą porównywalną do cukrów.
2. Syntetyczne silnie słodzące, nie posiadają praktycznie wartości odżywczych.

Syntetyczne substancje zastępujące cukier znane są od około 100 lat. Pierwsza na rynku pojawiła się sacharyna (synteza 1879 r.). Ma ona słodkość około 300–500 razy wyższą od sacharozy. Wadą jest gorzki metaliczny posmak. Także podejrzewana jest o działanie rakotwórcze. Z tego powodu jest zakazana w wielu krajach. W Polsce jest dopuszczona do obrotu z sygnaturą E 954. Cyclamat (synteza 1937 – E 952) jest słodszy od cukru około 30–40 razy. Ze względu na prawdopodobne działanie rakotwórcze (w dużych dawkach) zakazany w USA. Aspartam – dwupeptyd należący do szeregu D, nazwa handlowa Nutrasweet – posiada smak zbliżony do cukru, słodkość 160–200 razy większą od sacharozy. Nie udowodniono działania szkodliwego, lecz istnieje wiele doniesień o możliwości jego wystąpienia. W 2006 roku ukończono duży program badawczy sponsorowany przez kraje Unii Europejskiej, który nie potwierdził zarzutów co do bezpieczeństwa aspartamu. Koszt programu przekroczył 250 mln euro. Wadą tej substancji jest niska trwałość i słaba rozpuszczalność w wodzie. Nie może być używany przez osoby chore na fenyloketonurię, ze względu na zawartość fenyloalaniny. W 1998 roku wprowadzono do sprzedaży w USA substancję o nazwie *sucralose* (sukraloza E 955) 600 razy słodsza od sacharozy. Jest to modyfikowany dwucukier o smaku identycznym z naturalnym cukrem buraczanym. Nie posiada on wartości energetycznej i nie jest wchłaniany przez organizm. Na podstawie testów na zwierzętach i prób klinicznych według FDA (Amerykański Urząd ds. Żywności i Leków) nie wykazuje on żadnego działania ubocznego. Substancje słodzące znajdują się w żywności typu *light*, gumach do żucia, cukierkach, napojach, deserach (jogurty, budynie itp.), słodzikach (stołowe środki słodzące zastępujące cukier), pastach do zębów i innych. Poza obniżeniem wartości energetycznej żywności, zaletą substytutów cukrów jest fakt, że nie ulegają one fermentacji i nie sprzyjają powstawaniu próchnicy.

Dodatki wzbogające

Według WHO i Unii Europejskiej dodatki wzbogające nie są uznawane za dodatki do żywności.

Stosuje się je w celu:

- 1) zniwelowania strat wynikających z obróbki technologicznej, przechowywania itp. (wit. C, E i witaminy grupy B);
- 2) nadania cech naturalnych produktom o wysokim stopniu przetworzenia;
- 3) uzupełnienia niedoborów składników odżywczych;
- 4) zwiększenia zawartości składników szczególnie istotnych dla zdrowia.

B. Zanieczyszczenia związane z produkcją i obrotem

1. Związki stosowane w uprawach roślinnych

Obfite stosowanie nawozów (tak naturalnych, jak i sztucznych), w tym głównie azotowych i fosforowych spowodowało zwiększenie zawartości azotanów V i azotanów III (azotynów) oraz fosforanów w glebie i wodach gruntowych. Na skutek tego zawartość tych związków w produktach spożywczych niekiedy rośnie do nienaturalnych poziomów. Dzieje się tak szczególnie w uprawach szklarniowych i pod folią. Stosowanie zbyt wysokich dawek nawozów, zwłaszcza w przypadku zachwiania proporcji i braku zbilansowania, prowadzi do zmiany składu chemicznego żywności, a niekiedy może powodować moderowanie efektów smakowych.

Azotany i azotyny są normalnymi składnikami wielu artykułów żywnościowych. Duże ilości tych związków występują w warzywach. Do szczególnie bogatych w nie zaliczamy: sałatę, szpinak, buraki, rzodkiewkę. Azotany III (azotyny) występują w świeżych warzywach jedynie w śladowych ilościach. W procesach przechowywania może dojść do wzrostu ilości azotanów III. Dzieje się to na skutek mikrobiologicznej redukcji azotanów V. Procesy te zachodzą podczas przechowywania marchwi, szpinaku, sałaty oraz innych warzyw. Ze względu na redukcję przez florę jelitową azotanów (V) do (III), związki azotowe należy rozpatrywać wspólnie. Spożywanie azotanów (III) jest szkodliwe dla zdrowia, ponieważ powodują one przejście hemoglobiny w methemoglobinę, która nie posiada zdolności odwracalnego wiązania tlenu. Ma to szczególnie duże znaczenie dla niemowląt. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na negatywny wpływ azotanów (V) i (III) jest fakt, że są one prekursorami rakotwórczych N-nitrozoamin.

Pestycydy

Pestycydy, czyli chemiczne środki ochrony roślin są jednym z głównych czynników skażających środowisko. W większości są to ksenobiotyki, czyli substancje całkowicie obce, niewystępujące w normalnych warunkach w środowisku.

Istnieje wiele różnych sposobów podziału, ze względu na cele stosowania, jak i skład chemiczny.

W zależności od przeznaczenia pestycydy najczęściej dzieli się na:

- 1) zoocydy – środki do zwalczania organizmów zwierzęcych:
 - insektycydy – do zwalczania owadów,

- rodentycydy – do zwalczania gryzoni,
 - akarycydy – środki roztoczbójcze,
 - moluskocydy – do zwalczania ślimaków,
 - owicydy – środki działające na jaja owadów,
 - nematocydy – środki nicieniobójcze;
- 2) fungicydy – środki grzybobójcze;
- 3) herbicydy – środki chwastobójcze.

Choć nie są to typowe pestycydy – ze względu na stosowanie w rolnictwie – do pestycydów zaliczamy także:

- 4) auksyny – regulatory wzrostu roślin;
- 5) defolianty – powodujące utratę ulistnienia;
- 6) desykanty – powodujące zasuszenie roślin;
- 7) repelenty – środki odstrasżające owady;
- 8) atraktanty – środki zwabiające owady do pułapek;
- 9) środki przeciw wyleganiu zbóż;
- 10) środki dezynfekcyjne.

Ze względów użytkowych problem stwarzają preparaty nieulegające rozkładowi (związki persystentne) oraz związki wchodzące w łańcuch troficzny, ulegające bioakumulacji. Znanych jest około 1500 substancji aktywnych, a co roku otrzymywane są nowe. Pestycydy nowych generacji nie posiadają zdolności do długotrwałego przebywania w środowisku i cechuje je selektywność działania, zmniejszająca negatywne skutki dla organizmów korzystnych dla człowieka.

Ze względu na toksyczność dla człowieka i zwierząt w Polsce stosowany jest podział na V klas toksyczności. I klasa obejmuje związki najbardziej toksyczne.

Podział ze względu na właściwości chemiczne jest skomplikowany. Do najważniejszych grup zaliczamy **związki chloroorganiczne będące w większości chlorowanymi węglowodorami i ich pochodnymi**. Mają one zarówno wiele zalet, jak i istotnych wad. Do zalet zalicza się: wysoką skuteczność, niską toksyczność dla ssaków, są one tanie i proste w produkcji, a także ich stosowanie nie nastręcza problemów technicznych. Do wad zaliczamy: dużą trwałość (bardzo długi czas połowicznego zaniku), rozpuszczalność w tłuszczach, co powoduje gromadzenie się ich w tkance tłuszczowej późnych ogniw łańcucha troficznego. Do tej grupy zalicza się DDT, Lindan, Aldryna i wiele innych. Do organizmu człowieka dostają się one wraz z żywnością. Ze względu na ich lipofilność znaleźć je można u zwierząt w tkankach zawierających tłuszcze (np. wątrobie, żółtku jaj, mleku, a także w produktach ich przerobu, na przykład w maśle). Dodatkowo dostają się do organizmu człowieka przez skórę i drogi oddechowe. Trudno ulegają przemianom metabolicznym i są bardzo wolno usuwane z organizmu. Nawet przez wiele lat od zaprzestania ich stosowania notowano ich obecność w mleku kobiet. Szczególnie niebezpiecznie stają się w momencie uruchomienia rezerw tłuszczu. W dużych dawkach działają negatywnie na ośrodkowy i obwodowy układ nerwowy (prowadząc do degeneracji włókien nerwowych). Dostarczanie z pożywieniem przez dłuższy czas tego typu związków prowadzi do zatrucia typu przewlekłego. Objawiają się one głównie działaniem na CSN. Początkowo obserwuje się osłabienie, brak apatytu, bóle głowy, wzmożoną pobudliwość, później objawy mogą się nasilać, aż do wystąpienia zaburzeń wielonerwowych, a nawet psychicznych. U zwierząt doświadczalnych (przy dużych dawkach) obserwowano-

no zmiany w wątrobie prowadzące do powstawania nowotworów. U ptaków drapieżnych, naturalnie żyjących na terenach gdzie używano DDT, obserwowano zaburzenia w gospodarce wapniem, prowadzące do zakłócenia procesów wylęgu i wymieranie całych populacji. Dla zabezpieczenia zdrowia ludności przed szkodliwymi działaniami substancji tego typu niezbędne jest ograniczenie ich stosowania, jak i określenie ich dopuszczalnego dziennego pobrania DDP (ADI).

Ze względu na wysoką toksyczność wielu pestycydów ustalono szereg zaleceń i sformułowano przepisy zabezpieczające populacje przed negatywnymi skutkami ich pozostałości w żywności. Według FAO/WHO **pozostałość pestycydu** jest to „suma związków chemicznych obecnych w produkcie spożywczym w wyniku stosowania pestycydu i to zarówno niezmienionej substancji aktywnej, jak i produktów jej transformacji o działaniu toksycznym”. Między innymi istotne jest określenie **czasu karencji**. **Okresem karencji nazywamy** „czas jaki musi upłynąć od ostatniego zabiegu agrotechnicznego do zbioru płodów rolnych lub uboju zwierząt, a w przypadku mleka do czasu przeznaczenia do spożycia”. Czas karencji jest różny dla tego samego pestycydu w różnych krajach. Zależy on bowiem od lokalnych warunków klimatycznych i glebowych. Z powodu tego, że praktycznie zawsze mamy do czynienia z pewną pozostałością pestycydu należy określić **dawkę tolerancji**. Dawka tolerancji jest to „maksymalna dopuszczalna pozostałość pestycydów określona po czasie karencji dla poszczególnych surowców i produktów spożywczych wyrażona w mg/kg produktu”. Tolerancja obliczona jest w oparciu o DDP (ADI) i średnie spożycie produktu przez człowieka. Ze względu na różne zwyczaje żywieniowe w poszczególnych krajach dawki tolerancji też bywają różne. Komisje FAO/WHO opracowały zalecenie ułatwiające międzynarodowy obrót żywnością. Niestety nie wszystkie kraje stosują się do tych zaleceń. Należy do nich między innymi USA.

Kolejną, często stosowaną grupą pestycydów są **związki fosfoorganiczne**. Są to estry kwasu fosforowego lub tiofosforowego oraz ich pochodne. Nie stwarzają one zagrożeń ekologicznych, gdyż są to związki nietrwałe, o krótkich czasach karencji, nie posiadają one także zdolności do bioakumulacji. Wadą ich stosowania jest wysoka toksyczność dla ssaków i często są one przyczyną ostrych zatruc (np. w próbach samobójczych). Mechanizm ich działania polega na hamowaniu esterazy acetylocholinowej. Istotne zagrożenie ekologiczne niesie stosowanie **związków metaloorganicznych**. Nie są one trwałe, ale uwalniają kationy metali ciężkich. Największe zagrożenie wynika ze stosowania preparatów rtęciowych. W Skandynawii przez wiele lat stosowano rtęciowe zaprawy do ziarna, co doprowadziło do skażenia gleb. Aktualnie ta grupa związków ma coraz mniejsze znaczenie lub też ich stosowanie jest całkowicie zakazane.

2. Związki mające zastosowanie w hodowli zwierzęcej

Głównym problemem w hodowli zwierzęcej jest stosowanie antybiotyków, anabolików, leków hormonalnych i uspakajających, a także stosowanie nienaturalnej karmy. Wiąże się to często z nieprzestrzeganiem przepisów sanitarnych i reżimu technologicznego w hodowli. Masowe stosowanie dużych dawek antybiotyków powoduje eliminację ze środowiska drobnoustrojów wrażliwych i sprzyja rozwojowi szczepów antybiotkoopornych oraz zakażeń grzybiczych. W większości krajów europejskich istnieje zakaz stosowania anabolików w hodowli. Jednak silny czarny rynek tych preparatów

powoduje, że mięso niejednokrotnie zawiera pozostałości tych związków. Brak kontroli nad ich stosowaniem powoduje, że zdarzają się przypadki wyższej pozostałości niż w krajach, w których stosowanie tych związków jest dozwolone. Aktualnie istnieje wojna handlowa pomiędzy Europą a USA. W Stanach Zjednoczonych stosowanie anaboliików jest dozwolone, lecz objęte ścisłym nadzorem ze strony służb weterynaryjnych. Ze względu na nadmierne stłoczenie zwierząt podczas hodowli istnieje problem z agresją wewnątrzgatunkową. W celu jej ograniczenia stosowane są środki uspokajające. W większości są to preparaty najtańsze, należące do grupy barbituranów. Ich pozostałość oczywiście nie jest obojętna dla zdrowia człowieka. Odrębnym problemem jest stosowanie nienaturalnej karmy, na przykład od wielu lat stosuje się w hodowli drobiu mączkę rybną. Jeżeli nie jest przestrzegany reżim technologiczny, zalecający odstawienie takiej karmy odpowiednio wcześniej przed ubojem (ubój interwencyjny), w mięsie rośnie stężenie amin, co konsumenci łatwo rozpoznają po charakterystycznym zapachu ryb. Lata 90. przyniosły problem z coraz częstszym występowaniem choroby Creutzfeldta-Jakoba u ludzi (praktycznie tylko w Europie Zachodniej, a głównie w Wielkiej Brytanii). Prawdopodobną przyczyną tych zachorowań było spożywanie mięsa krów karmionych paszą zawierającą dodatek podrobów i kości owiec chorych na zakażenia prionowe (choroba Scrapie – czyli trzęsawka, kołowaczna). Epidemia BSE (encefalopatia gąbczasta bydła) rozpoczęła się w 1984 roku, gdy pierwsza krowa padła na tę chorobę. Rekord zachorowań zanotowano w 1992 roku (37 280). U ludzi pierwszy przypadek zgonu na vCJD zanotowano w 1995 roku, a maksimum zachorowań w Wielkiej Brytanii w 2000 roku (27). Aktualnie liczba zgonów powoli maleje. Poza Wielką Brytanią choroba ta występuje bardzo rzadko, a nowe przypadki zachorowań bydła są sporadyczne.

Obróbka cieplna żywności

Do substancji niepożądanych w żywności zaliczamy nie tylko substancje naturalne w niej występujące (endotoksyny), czy egzotoksyny wprowadzane celowo w czasie jej otrzymywania, ale też zanieczyszczenia związane z przetwarzaniem i obróbką. Decydujące znaczenie poza konserwowaniem ma obróbka cieplna. Substancje toksyczne pojawiają się w czasie ogrzewania żywności z dwóch źródeł. Pierwsze z nich to produkty procesów spalania (a raczej niepełnego spalania) w źródle temperatury. Dotyczy to nie tylko ogrzewania otwartym ogniem (grilowanie, pieczenie na ognisku), ale także wykorzystanie ciepła popiołu i dymu (wędzenie). Do głównych zagrożeń z tego źródła zalicza się: WWA (PHA – *polynuclear aromatic hydrocarbons*) – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. W procesach pirolitycznych (ogniowych) powstaje kilkadziesiąt różnych WWA, z których 16 jest uznawanych za niebezpieczne dla człowieka, a 6 (przede wszystkim benzo[a]piren) jest substancjami o udowodnionym działaniu rakotwórczym dla ludzi. Ich stężenie jest różne i wykazuje spore wahania w zależności od rodzaju spalanego materiału i warunków tego procesu (przede wszystkim ilości tlenu i temperatury). Im bardziej warunki stają się beztlenowe, a w paliwie spalonym pojawia się większa ilość węglowodorów cyklicznych (np. z drewna konserwowanego olejami), tym stężenie WWA w dymie rośnie. W żywności naturalnej wahania WWA

są bardzo duże. W nieumytych warzywach liściastych stężenie wynosi (sałata, kapusta) 20–40 $\mu\text{g/kg}$, a w umytych 5–10 $\mu\text{g/kg}$, w mięsie pieczonym 10–40 $\mu\text{g/kg}$, w wędlinach 4–50 $\mu\text{g/kg}$, w rybach wędzonych dymem z drewna olchowego 10–20 $\mu\text{g/kg}$. Istotnym dla dziennego pobrania z pożywieniem WWA jest margaryna, w której ilość tych substancji waha się w zakresie 1–36 $\mu\text{g/kg}$. Dzielne pobranie WWA z dietą wynoszące przeciętnie 3 μg może być porównywalne do tego z palenia papierosów (20 papierosów bez filtra to 2–5 μg na osobo-dzień). Jednak trzeba pamiętać, że adsorbcja z dymu tytoniowego i powietrza atmosferycznego (zanieczyszczenia komunikacyjne i procesy pirolityczne w domu) zachodzi dużo silniej niż ze stałego pożywienia, a ich działanie kancerogenne od lat łączy się z nowotworami płuc, a w dużo mniejszym stopniu z rakiem jelita grubego.

Drugą grupą związków, których ilość wzrasta przy kontakcie z produktami spalania są dioksyny (PCDD) i dibenzofurany (PCDF). Powstają one w każdym procesie pirolitycznym prowadzonym w stosunkowo niskich temperaturach (do około 1200°C) w obecności atomów chlorowca i deficycie tlenu. Ich ilość wykazuje w tych samych warunkach spalania bardzo duże wahania w zależności od rodzaju spalanego materiału (drewno 0,3 ng/m³ spalin, drewno konserwowane 15 ng/m³ spalin). Ważne jest, że substancje te przenikają do przetwarzanej żywności w ograniczonym zakresie. Często jest też tak, że ich zawartość w produkcie surowym jest już istotna (ryby bałtyckie 3 ng TEQ/kg świeżej ryby, wołowina 2 ng TEQ/kg). Niektóre procesy obróbki, w tym grillowanie, podnosi zawartość dioksyn w sposób bardzo wyraźny. W przypadku wołowiny o początkowej zawartości 1 ng TEQ/kg, po grillowaniu stężenie rośnie nawet do 50 ng TEQ/kg. Jednak trzeba pamiętać, że wystarczy przez kilka godzin przebywać w otoczeniu komina domowego, by wchłonąć 10 ng TEQ (Grochowski). Ocenia się, że całkowite średnie dziennie pobranie drogą pokarmową waha się w zakresie 70–200 pg TEQ na osobę. W Krakowie tę wartość szacuje się na 126 pg TEQ na osobę. W czasie najsłynniejszej afery dotyczącej dioksyn w pożywieniu (*chickengate* – dioksynowe kurczaki 1999, Belgia) zawartość PCDD/F wahała się w zakresie od 100–5000 pg/kg, czyli aby w istotny sposób przekroczyć TDI = 10 pg TEQ/kg masy ciała (WHO) należałoby spożyć od 700 g–14 kg mięsa kurczaków na osobę dziennie. Działanie PCDD/F na organizm ludzki w dalszym ciągu jest nie do końca poznane. Udowodniono, że zakłócają one funkcje endokrynnego wydzielania hormonów sterydowych, wpływają też na liczebność plemników (w efekcie mogą wywołać problemy z prokreacją). Działanie rakotwórcze jest nie do końca potwierdzone, choć są uznane przez IARC za kancerogeny grupy A. Jeżeli by przyjąć tak restrykcyjne wymogi jak dla PCDD/F w przypadku alkoholu etylowego wolno by nam było spożyć 4–10 ng/dzień (co jest równe jednej szklaneczce wina lub piwa raz na 350 lat [O'Neill]). Zapewne działają też mutagenie. Alergiczne działanie jest pewne (trądzik chlorowy – *chloracne*), ale występuje przy stężeniach nieśrodkowych. Związki pokrewne z grupy PCB (polichlorowane bifenyle) nie powstają w procesach pirolitycznych, lecz bywają środowiskowym zanieczyszczeniem paliwa. W procesach spalania mogą ulegać transformacji do dioksyn i furanów, w istotny sposób podnosząc ich stężenie w spalinach. Dlatego spalanie w zwykłych warunkach przepracowanych olejów transformatorowych (ich główny składnik to PCB) jest wysoce naganne. Kolejnym źródłem zanieczyszczenia żywności w czasie obróbki termicznej są procesy chemiczne zachodzące w niej

w wyniku ogrzania. Decydujące znaczenie ma tutaj tzw. **reakcja Maillarda**. Jest to proces indukowany ciepłem między cukrami redukującymi (pentozami i heksozami oraz niektórymi dwucukrami) a aminokwasami. W pierwszym etapie reakcji zachodzi kondensacja grupy aminowej aminokwasu z tlenem grupy karbonylowej cukru z wydzieleniem wody. Powstają N-podstawione glukozyloaminy. Noszą one ogólną nazwę produktów Amadori. Jest ich bardzo wiele. Wynika to z faktu, że w żywności jest na ogół 5 cukrów redukujących (ryboza, ksyloza, glukoza, fruktoza, maltoza) i około 20 aminokwasów. Mnogość substratów daje możliwość powstania około 100 różnych produktów, które dodatkowo mogą występować pod postacią trzech izomerów ulegających dalszym przemianom. W zależności od pH, rodzajów substratów i temperatury powstaje złożona mieszanina polimerów i kopolimerów o brązowym zabarwieniu (pigment ten nosi nazwę **melanoidyny**). To właśnie on odpowiedzialny jest za barwę skórki chleba, ciasta, pieczonego mięsa itd. Produkty uboczne, takie jak furfural (aldehyd furfurylowy), hydroksymetylofurfural (HMF), akroleina (aldehyd propenowy), akrylamid i inne są odpowiedzialne za smak, a przede wszystkim zapach przetwarzanej żywności. Większość powstałych produktów małowcząsteczkowych wykazuje wysoką reaktywność, w tym potencjalną rakotwórczość. Na przykład tak lubiany zapach pieczonego mięsa pochodzi od akrylamidu, substancji oficjalnie uznawanej za karcinogenną. Powstaje on też między innymi w czasie smażenia frytek w sytuacji wielokrotnego stosowania tego samego oleju, a także przegrzewania frytkownicy powyżej 180°C. Spadek temperatury przygotowania frytek poniżej 120°C praktycznie eliminuje ryzyko powstawania tego związku, choć wydłuża czas ich brązowienia.

Do substancji o potencjalnie najsilniejszym działaniu negatywnym na organizm konsumenta, których stężenie wzrasta w czasie obróbki termicznej, zalicza się heterocykliczne aminy aromatyczne (HAA) i N-nitrozoaminy. Aktualnie z olbrzymiej grupy heterocyklicznych amin 17 uznaje się za szkodliwe dla zdrowia. W większości są to pochodne piridyny, chinoliny i chinoksaliny. Aminy te indukują nowotwory u wielu zwierząt laboratoryjnych, przede wszystkim gryzoni. Powstają one w wyniku pirolizy (rozkładu termicznego) aminokwasów, białek i produktów reakcji Maillarda w temperaturze powyżej 150°C. Istotne jest to, że im temperatura jest wyższa, tym wydajność ich syntezy rośnie. Z tego względu, że tak wysokie temperatury występują głównie na powierzchni pieczonego na otwartym ogniu mięsa i ryb gromadzą się one w przypiekanej skórce. W przypadku smażenia na patelni substancje te powstają w mniejszych ilościach. Generalnie można powiedzieć, że im czas grilowania dłuższy i temperatura wyższa, tym stężenie niebezpiecznych produktów większe.

W naszym pożywieniu mogą też pojawiać się rakotwórcze N-nitrozoaminy. Zasadniczym ich źródłem są reakcje drugorzędowych amin zawartych w żywności z azotanami (III) (azotynami) w środowisku kwaśnym. Z tego względu, że azotany (III) powstają przez redukcję azotanów (V) przy udziale flory bakteryjnej. Stosowanie zalew azotanowych (peklowanie) ma istotny wpływ na intensywność tych procesów. Powstawanie N-nitrozoamin zachodzi też w czasie ogrzewania żywności powyżej 130°C i dlatego stosowanie peklowanego konserwowanego (E-249 azotyn sodu, E-250 azotyn potasu/nitryt/ E-251 azotan sodu, E-252 azotan potasu) mięsa, wyrobów wędliniarskich i ryb powinno być zupełnie wykluczone. Dotyczy to szczególnie parówek i szynki wiejskiej, których już smażenie na patelni powinno być bardzo krótkie lub w ogóle

zaniechane. W przypadku produktów traktowanych zalewami fosforanowymi (E-450-52 di, tri i polifosforany) stężenie nitrozoamin jest mniejsze niż w przypadku mięsa niekonserwowanego. Zasadniczo, aby zmniejszyć ilość substancji niebezpiecznych powstających w czasie silnego ogrzewania mięsa należy stosować dobrej jakości paliwa (węgiel drzewny), drewno naturalne (konserwowane lub malowane całkowicie wykluczone). Produkty powinny być wstępnie ogrzane (rozmrózone), aby skrócić czas pieczenia, należy też unikać przegrzewania, a powierzchnia produktu nie powinna być nadmiernie spalona. Korzystne jest stosowanie produktów tłustych, bez kości, z dodatkiem polisacharydów (skrobii ziemniaczanej), świeżych owoców (np. wiśni – być może z powodu zawartości przeciwutleniaczy), ziół (np. rozmarynu) czy warzyw (np. czosnku). Jednak trzeba pamiętać, że smażenie i pieczenie nie może być zbyt krótkie, gdyż wiele bakterii i pasożytów może przetrwać w niedopieczonym mięsie i rybach, a zakażenia i zatrucia pokarmowe są dużo częstsze niż wszystkie inne negatywne zdarzenia związane ze spożywaną żywnością. Trzeba także mieć świadomość, że żywność naturalna często zawiera wiele substancji ewidentnie toksycznych, których obecność akceptujemy lub lekceważymy. Przykładowo w każdym ziemniaku wystawionym na światło słoneczne gromadzi się w wierzchniej warstwie solanina (glikoalkaloid), silna trucizna (inhibitor esterazy acetylocholinowej), która jest trwała i doskonale znosi zarówno gotowanie, jak i pieczenie. W liściach selera występuje 8-metoksypsyloren w ilościach 6200 ppb (w innych warzywach maksymalnie 800 ppb). Substancja ta wywołuje wysypki i uczulenia u pracowników rolnych. W liściach i owocach migdałowca oraz w pestkach brzoskwini, moreli, czereśni, śliw itd. gromadzi się amigdalina glikozyd hydrolizujący do cukru, aldehydu benzoowego i cyjanowodoru. Znane są przypadki ostrych zatruc domowymi nalewkami na niedrylowanych owocach ze względu na zbyt wysoką zawartość powstałych z hydrolizy nitryli, cyjanoków. Warzywa kapustne zawierają indolometanol w ilościach od 50 do 500 ppm. Ocenia się, że zwykła porcja brokułów może zawierać efektywną dawkę tej potencjalnie rakotwórczej substancji 1500 razy większą niż TDI dla TCDD. W wielu przypadkach stężenie naturalnych kancerogenów może być 1000 razy wyższe niż tego typu substancji syntetycznych celowo lub przypadkowo wprowadzonych do żywności. Dlatego też trzeba zachować dużą ostrożność w wyciąganiu wniosków co do bezpieczeństwa danych produktów i sposobów ich obróbki.

Zanieczyszczenia biologiczne żywności

A. Zatrucia i zakażenia pokarmowe

Choć postęp higieny w krajach rozwiniętych (cechujących się wysokim poziomem dochodu narodowego na mieszkańca) ograniczył częstość występowania zatruc i zakażeń pokarmowych, to i dzisiaj jest to istotny problem. W krajach o złym stanie sanitarnym, na ogół związanym z niskim PKB, złym stanem infrastruktury i zapóźnieniem cywilizacyjnym, a także uwarunkowaniami kulturowymi, problem zakażeń i zatruc pokarmowych jest ciągle jednym z podstawowych czynników wpływających negatywnie na stan zdrowia populacji.

Zatrucie pokarmowe to schorzenie spowodowane spożyciem żywności lub wody zanieczyszczonej toksynami bakteryjnymi (toksynoinfekcja). Schorzenia związane z obecnością bakterii w pożywieniu noszą nazwę zakażeń pokarmowych (intoksykacja). Nie uznaje się za zatrucia i zakażenia pokarmowe chorób zakaźnych przewodu pokarmowego takich jak cholera, dur brzuszny, czerwotka itp. Przestrzeganie zasad higieny ma podstawowe znaczenie, gdyż często jedynym lub głównym rezerwuarem tych organizmów jest człowiek. Dotyczy to na przykład Shigelli, gronkowców chorobotwórczych, Escherichia Coli i wielu innych. Także zwierzęta są źródłem bardzo wielu gatunków bakterii i wirusów, wywołujących zakażenia pokarmowe. Główny problem dotyczy mleka, mięsa i jaj. Zanieczyszczenie mięsa może odbywać się w sposób pośredni i bezpośredni. W zwalczaniu tych zakażeń decydujące znaczenie ma przestrzeganie zasad higieny i dozoru weterynaryjnego.

B. Choroby zakaźne odzwierzęce

Spożywanie wielu artykułów żywnościowych pochodzenia zwierzęcego, przede wszystkim mięsa i mleka, może być źródłem chorób zakaźnych u ludzi. Tego typu choroby noszą nazwę antropozoonoz. Są one wywołane przez bakterie szkodliwe zarówno dla zwierzęcia, jak i człowieka. Do najważniejszych chorób odzwierzęcych zalicza się gruźlicę, salmonellozy (nie wszystkie), brucelozę, turalamię, wąglik, pryszczycę i różycę. Być może w najbliższej przyszłości kraje europejskie, w tym Polska, zetkną się w szerszym zakresie z problemem ptasiej grypy. Aktualnie jest to choroba występująca praktycznie na całym świecie. Pierwsze przypadki zanotowano w połowie lat osiemdziesiątych XX wieku we Włoszech i dotyczyły one dzikiego ptactwa. Jest wysoce prawdopodobne, że wszystkie gatunki ptaków są podatne na tę chorobę, jednak nie u wszystkich występuje ona w postaci wysokozakaźnej i śmiertelnej. Podstawową drogą szerzenia się choroby u ptactwa hodowlanego jest kontakt z ptactwem dzikim, oraz nielegalny handel transgraniczny, nieobjęty kontrolą sanitarną. Inne drogi szerzenia związane z przenoszeniem wirusa w sposób pośredni mają stosunkowo niewielkie znaczenie. Rozprzestrzenieniu choroby zapobiega się przez ograniczenie kontaktu ptactwa hodowlanego z dzikim (np. poprzez niekarmienie zwierząt na wolnym powietrzu, całkowitą likwidację zakażonych stad, w tym nawet osobników, które nie wykazują objawów choroby, a mogły jedynie potencjalnie zetknąć się z zakażonymi zwierzętami). W handlu międzynarodowym żywym ptactwem powinny być przestrzegane zasady kwarantanny. Wirus ptasiej grypy typu H5N1 daje zakażenia odzwierzęce dosyć rzadko. Pierwsze przypadki tej choroby u ludzi wystąpiły w 1997 w Hongkongu. Śmiertelność była wysoka, bo sięgnęła 33% (18 przypadków zachorowań, 6 zgonów). Chorowały wyłącznie osoby mające bezpośredni kontakt z żywym, zakażonym i chorującym drobiem domowym. W następnych latach doszło do szeregu zachorowań w krajach Dalekiego Wschodu, przede wszystkim w Wietnamie i Indonezji. Do niedawna niepotwierdzone były przypadki przenoszenia się wirusa z człowieka na człowieka. Według WHO częściową ochronę przed wirusem H5N1 daje coroczne szczepienie się dostępnymi szczepionkami przeciw grypie. Aktualnie w kilku krajach dobiegają prace nad szczepionką przeciw wirusowi H5N1. Mimo tego wiele rządów, w tym Wielkiej Brytanii, przyjęło program masowych szczepień zwykłymi szczepionkami przeciw grypie, przede wszystkim osób z grup ryzyka, czyli dzieci w wie-

ku ponieważającym i osób starszych. Zdania epidemiologów o skali grożącej pandemii są podzielone. Skrajne opinie zakładają możliwość nawet 150 mln zgonów, choć większość ekspertów skłania się raczej ku wielkościom wielokrotnie niższym rzędu 4–5 mln osób. Jednak w grudniu 2007 roku w Chinach odnotowano pierwszy wysoce prawdopodobny przypadek takiego zdarzenia.

C. Choroby pasożytnicze

Wśród epidemiologów (WHO) rozpowszechniona jest opinia, że inwazje pasożytnicze mogą być przyczyną większej liczby zgonów niż nowotwory. Zdanie to, choć kontrowersyjne pośrednio dowodzi skali problemu. Wbrew panującemu przekonaniu nie dotyczy on tylko krajów ubogich, ale także najbogatszych. Podstawową drogą szerzenia się inwazji pasożytniczych jest żywność przetworzona i nieprzetworzona. Mniejsze znaczenie ma woda, choć również ta droga ma pewne znaczenie.

Pasożyty można podzielić na:

- 1) makro (helminy – płazińce i obleńce),
- 2) mikro (pierwotniaki).

Z czterech klas płazińców niebezpieczne dla ludzi są tylko tasiecmce i przywry. Około 20 gatunków robaków płaskich i obłych naturalnie pasożytuje u ludzi. Większość z nich wymaga żywiciela pośredniego (nie dotyczy to węgorka jelitowego – *strongyloides stercoralis*). Z tasiemców najczęściej występują zakażenia tasiemcem nieuzbrojonym (*Taenia saginata*). Na świecie notuje się 45 mln przypadków rocznie. Ocenia się, że w Polsce 4% tusz bydłych jest nim zarażonych. Tasieciec uzbrojony (*Taenia solium*) soliter – liczba zakażeń na świecie tym organizmem przekracza 3 mln. W 2000 roku w Polsce stwierdzono 200 zakażeń u świń i kilkanaście przypadków u ludzi. Stosunkowo dobrą ochronę przed zakażeniem zapewnia głębokie mrożenie poniżej -12°C oraz dłuższe pieczenie i smażenie. Zakażenia włosniem krętym (*Trichinella spiralis*) w Europie jest stosunkowo rzadkie. W latach dziewięćdziesiątych XX wieku w Europie Zachodniej notowano średnio 167 przypadków rocznie. Niestety Polska należy do krajów, w których problem włosnicy jest szczególnie istotny. Średnia roczna liczba przypadków w ostatniej dekadzie XX wieku wynosiła 7213. Tak wysoka liczba zakażeń wiąże się z faktem obrotu niebadanym mięsem, a szczególnie dziczyzną pochodzącą z kłusowania. Zakażenia glistą ludzką (*Ascaris lumbricoides*) na świecie sięgają 24% wszystkich przypadków robaczyc. Całkowita liczba ludzi zarażonych przekracza 1,3 mld. Śmiertelność jest niska i wynosi 2 na 100 tys., ale rocznie na świecie umiera z powodu glistnicy 60 tys. osób. Zakażenia włosogłówką (*Trichuris trichura*) też są bardzo częste. Liczba zakażeń sięga 0,9 mld czyli 17% wszystkich zakażeń. Główną drogą szerzenia się zakażenia tym nicieniem jest spożywanie surowych, niedokładnie umytych warzyw wyhodowanych w glebie zarażonej jajami włosogłówki. W Polsce choroba ta jest częsta u dzieci wiejskich. Zakażenia przywrami stają się też coraz częstsze, rocznie notuje się ich około 39 mln, ale występują głównie u ludności Afryki i Bliskiego Wschodu. Wzrost częstości występowania chorób pasożytniczych wiąże się ze zmianami sposobu żywienia, polegającym na spożywaniu coraz większej ilości świeżych warzyw w postaci sałatek (rzeżucha wodna, sałata, rzodkiewka itp.), czy też ryb i owoców morza. W krajach, w których tego typu zachowania są najczęstsze (Anglia, Francja, Portugalia), notuje się setki przypadków rocznie. Kolejnym czyn-

nikiem wpływającym na częstość występowania zakażeń pasożytniczych jest turystyka, a dużą rolę odgrywa także spożywanie potraw regionalnych. Potrawy takie jak: sushi, sashimi (przyczyna ponad 5 tys. przypadków aniskinozy rocznie w Japonii), hawajskie lomi lomi, chińskie bagong, skandynawskie gravalax, czy duńskie zielone śledzie stają się coraz bardziej popularne, co zwiększa ryzyko zakażeń.

Na zakażenia mikropasożytami ma istotny wpływ stan czystości środowiska, a także wydolność systemu odpornościowego konsumenta. W Polsce najczęściej notowana jest lamblioza, czyli zakażenie wiciowcem *Giardia intestinalis*. Szacuje się, że zarażonych tym wiciowcem jest 3% populacji. Na świecie lamblioza stanowi około 10% wszystkich inwazji pasożytniczych. Przyczyną szerzenia się tego zakażenia jest konsumpcja wody zanieczyszczonej fekaliami, a także świeże warzywa i konserwy rybne.

W przypadku toksoplazmozy (*Toxoplasma gondii*) główną drogą szerzenia jest spożywanie niedopieczonego mięsa wieprzowego, warzyw, jak i kontakt z kotami. W Polsce notuje się od 100 do 500 zakażeń rocznie, a wśród nosicieli HIV mogą być przypadki śmiertelne.

2. WODA

2a. Rola wody w biosferze, wpływ zanieczyszczeń na równowagę biocenotyczną ekosystemów wodnych

a) woda, a procesy fizjologiczne

b) znaczenie wody do picia w zapobieganiu chorobom i ochronie zdrowia

Woda jest związkiem chemicznym, który odgrywa szczególną rolę w kształtowaniu zjawisk fizycznych oraz wszelkich objawów życia w biosferze. Zbiorniki wody na ziemi są swoistym biotopem, a ich sąsiedztwo wpływa wyraźnie na kształtowanie warunków ekologicznych i możliwości życia na lądzie stałym. Woda jest nieodzowna dla utrzymania zjawisk życiowych organizmów żywych jako środowisko przemian biochemicznych, a z jej krążeniem w ustroju wiążą się procesy przenoszenia materiałów odżywczych do każdej komórki oraz odprowadzania końcowych produktów przemiany materii.

Miarą znaczenia nawadniania terenów bytowania człowieka jest znany z historii fakt skupienia w starożytności osiedli ludzkich wokół zbiorników dobrej wody do picia oraz rozwój kultury starożytnej na tych terenach.

Stan ilościowy zbiorników wodnych decyduje o:

- warunkach klimatycznych terenu;
- rozwoju roślinności, a także o możliwościach bytu i rozwoju organizmów zwierzęcych;
- efektywności upraw rolnych i możliwości hodowli;
- rozwoju przemysłu (woda jako surowiec niezbędny w technologiach przemysłowych).

Woda decyduje więc o możliwościach bytowych ludzi, a pośrednio wpływa na rozwój społecznych struktur organizacyjnych.

Bezpośrednio z punktu widzenia potrzeb organizmów ludzkich woda jest:

- niezbędnym elementem, którego wprowadzanie i krążenie w ustroju warunkuje utrzymanie życia;
- jest materiałem umożliwiającym usuwanie substancji brudzących zarówno bezpośrednio ciało ludzkie, jak i środowisko bytowe człowieka;
- jest wykorzystywana do celów rekreacyjnych, uprawiania grupy sportów szczególnie korzystnych dla organizmu człowieka.

W biosferze kuli ziemskiej część masy wodnej występuje w postaci pary wodnej, wody ciekłej, stałej (lodowce) i związanej w glebie.

Woda naturalna zawiera wiele rozpuszczonych związków chemicznych, a także zanieczyszczeń substancjami charakterystycznymi dla środowiska. Występujące stale lub okresowo substancje chemiczne mogą być ważne w aspekcie pokrycia metabolicznego potrzeb człowieka, lub też wywoływać zaburzenia metaboliczne (substancje toksyczne, mutagenne, karcinogenne, teratogenne itp.). Korzystna jest obecność w wodach naturalnych związków mineralnych zawierających niezbędne dla ustroju człowieka mikroelementy zapobiegające endemiom chorób z niedoboru na przykład jodu, fluoru na terenie Polski, albo na przykład selenu na terenie Nowej Zelandii. Stosunek pobrania niektórych pierwiastków z wodą przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Stosunek pobrania niektórych pierwiastków w mg z wodą (2 dcm³ dziennie) oraz z wodą i żywnością (wg Schroedera, 1973)

| Pierwiastek | Max pobranie z wodą | Pobranie z żywnością i wodą (średnio) |
|-------------|---------------------|---------------------------------------|
| Wapń | 100 | 800 |
| Magnez | 40 | 210 |
| Sód | 100 | 4400 |
| Potas | 10 | 3300 |
| Wanad | 0,02 | 2 |
| Chrom | 0,01 | 0,1 |
| Mangan | 0,2 | 3 |
| Żelazo | 0,3 | 15 |
| Kobalt | 0,01 | 0,3 |
| Nikiel | 0,02 | 0,4 |
| Miedź | 0,2 | 2,5 |
| Cynk | 2,1 | 13 |
| Selen | - | 0,15 |
| Fluor | 1,0 | 1,8 |
| Molibden | 0,02 | 0,34 |
| Krzem | 60 | 20 |
| Glin | 1,0 | 45 |

| Pierwiastek | Max pobranie z wodą | Pobranie z żywnością i wodą (średnio) |
|-------------|---------------------|---------------------------------------|
| Bar | 0,76 | 1,24 |
| Stront | 1,0 | 2,0 |
| Bor | 0,2 | 1,0 |
| Bizmut | - | 0,002 |
| Beryl | - | 0,00001 |
| Antymon | - | 1,0 |
| Ołów | 0,02 | 0,41 |
| Lit | 0,1 | 2,0 |
| Srebro | 0,001 | 0,07 |
| Cyna | 0,005 | 4,0 |
| Tytan | 0,01 | 0,3 |
| Uran | 0,004 | 1,4 |
| Kadm | 0,04 | 0,07 |

Przedmiotem badań epidemiologicznych stały się zależności między zawartością makroelementów i mikroelementów w wodach naturalnych używanych do picia przez większe populacje mieszkańców, a występowaniem miażdżycy tętnic. Z danych zaczerpniętych z literatury wynika, że występują wyraźne korelacje między stopniem twardości wody a częstością zgonów wywołanych różnymi postaciami klinicznymi miażdżycy układu sercowo-naczyniowego. Prowadzone są badania eksperymentalne na zwierzętach celem wyjaśnienia metabolicznych związków przyczynowych zaobserwowanej korelacji, a także badania porównawcze zawartości makroelementów Ca, Mg i niezbędnych mikroelementów Zn, Mo, Se, Cr. Najwięcej danych dotyczy porównania zawartości: Cd, Cr, Se, Mo, Cu, Zn, Ca i Mg w sercu, wątrobie i w nerkach u ludzi zmarłych na chorobę wieńcową serca i u ludzi zmarłych w wypadkach lub z powodu innych schorzeń. W nerkach i w wątrobie u ludzi z nadciśnieniem i z chorobą wieńcową serca na tle stwardnienia tętnic oraz po przebytych zawałach stwierdzono wyższą zawartość Cd i Zn, a niższą Mg. Wnioskowanie winno być ostrożne, ponieważ zmiany te mogą być również wynikiem procesu chorobowego. Dane o działaniu biologicznym niektórych mikroelementów pozwalają na pewne uogólnienia w zależności między innymi od ich miejsca w układzie okresowym pierwiastków, liczby atomowej, charakterystycznych właściwości fizyko-chemicznych, jak na przykład energia jonizacji czy rozpuszczalność ich soli. Z rozpuszczalnością soli wiąże się stopień wchłaniania i reakcje hydrolizy w ustroju. Podobieństwem budowy powłok elektronowych można tłumaczyć antagonizm Zn – Cd, Cd – Cu, oraz Hg – Cu i Cr – V w ustroju zwierząt doświadczalnych.

Zanieczyszczenia przemysłowe i bytowe wnoszą do wód bezpośrednio lub przez glebę różne pierwiastki chemiczne (niektóre z nich mogą występować w wyniku anomalii geochemicznych).

Niezależnie od źródła, nadmiary tych związków stwarzają niekorzystne warunki dla świata ożywionego. Dotyczy to także nadmiarów niezbędnych pierwiastków ślado-

wych, ze względu na specyficzną rolę, jaką odgrywają w procesach biochemicznych oraz charakterystycznych interakcjach zarówno typu synergicznego, jak i antagonicznego. Zjawiska interakcji często wywołują zaburzenia równowagi w poszczególnych organizmach, a nawet w całych ekosystemach, co w konsekwencji może doprowadzić do nieoczekiwanych skutków biologicznych.

Duża i stale zwiększająca się ostatnio liczba związków chemicznych występujących w wodach naturalnych należy do grupy zanieczyszczeń szkodliwych nie tylko dla organizmów wodnych, roślinnych i zwierzęcych, lecz także dla człowieka.

Substancje bezpośrednio szkodliwe dla zdrowia to przede wszystkim znajdujące się w wodach sole metali ciężkich. Szczególną podatność na bioakumulację ze środowiska wodnego wykazują między innymi Pb, Hg, Cd, Zn, Cr. Z tego względu najwyższa dopuszczalna zawartość w wodzie do picia na przykład dla ołowiu wynosi $0,025 \text{ mg/dm}^3$, norma docelowa $0,01 \text{ mg/l}$, rtęci $0,001 \text{ mg/dm}^3$, kadmu $0,005 \text{ mg/dm}^3$. Rtęć wyróżnia się w środowisku wodnym przemianą związków mniej toksycznych (nieorganicznych) w bardziej toksyczne (organiczne), na przykład w metylortęć. Prawie wyłącznie w tej postaci występuje ona w organizmach ryb. Znane są epidemie zatruc ostrych grup ludności tymi związkami (choroba Minamata – Japonia). Cyjanki, fenole, substancje radioaktywne, składniki ropy naftowej, detergenty, pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) występujące w wodach naturalnych mogą stanowić poważne zagrożenie dla zdrowia populacji ludzkich.

Opracowano metodyki wydzielania z wody i oznaczania najbardziej masowo stosowanych w rolnictwie związków z grupy węglowodorów chlorowanych, związków fosforoorganicznych i niektórych herbicydów. Zgodnie z obowiązującymi przepisami „W razie występowania w wodzie pestycydów należących do tej samej grupy związków chemicznych, suma stężeń poszczególnych pestycydów wyrażona w procentach ich indywidualnych stężeń dopuszczalnych nie powinna przekroczyć 100%.

Ostatnio notuje się wzrost zanieczyszczeń związkami organicznymi, a wśród nich węglowodorami wielopierścieniowymi (WWA) o stwierdzonym działaniu rakotwórczym. Głównym źródłem WWA są procesy pirolityczne, ścieki przemysłowe, przenikanie produktów przerobu ropy naftowej itd. Do najczęściej występujących w wodach WWA należą:

- benzo (a) piren,
- benzo (b) fluoranten,
- benzo (k) fluoranten,
- fluoranten,
- benzo (ghi) perylen,
- indeno 1,2,3,piren.

WHO ustala dla wód do picia dopuszczalną sumaryczną zawartość WWA wynoszącą 200 ng/dm^3 . Jest to wielkość znacznie wyższa niż obowiązująca u nas 100 ng/dm^3 (zgodna z normą UE).

Zauważa się również w wodach naturalnych wzrost stężenia związków chlorowcowych (THM), szczególnie chloroformu, czterochlorku węgla i trójchloroetyleny. Analiza ilościowa przeprowadzona dla chloroformu, czterochlorku węgla, trójchloroetyleny pozwala na stwierdzenie, że stężenia tych związków są zmienne. Przykładowo w wodzie pitnej Krakowa stwierdzono następujące ilości związków chlorowanych:

| data | chloroform | stężenie $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ czterochlorek węgla | trójchloroetylen |
|------------|------------|---|------------------|
| 20.05.1990 | 44 | 2.9 | 10 |
| 26.05.1990 | 65 | 5.3 | 15.4 |
| 28.05.1990 | 33 | 1.3 | 7.5 |

Biorąc pod uwagę doniesienia o rakotwórczym działaniu związków chlorowcowych, dostarczanie do organizmu w sposób ciągły określonych ilości chloroformu, czterochloru węgla i trójchloroetyleny nie może być obojętne. Badania wykazały, iż znaczne obniżenie zawartości związków chlorowanych w wodzie konsumpcyjnej można uzyskać gotując wodę przez kilka minut, gdyż ulatniają się one z parą wodną. Stężenie związków chlorowcowych w wodzie przegotowanej jest w stosunku do wody surowej co najmniej dziesięciokrotnie niższe.

Wprowadzanie do wód naturalnych zanieczyszczeń typowych dla ścieków bytowych oraz ścieków z zakładów przemysłu spożywczego (z mleczarni, cukrowni itp.), ścieków rolniczych oraz farm hodowlanych, może być przyczyną epidemii zakaźnych chorób szerzących się drogą wodną, na przykład duru brzuszego i czerwongi bakteryjnej. Uważa się, że również inne drobnoustroje chorobotwórcze, w tym też wirusy mogą wywoływać epidemie lub sporadyczne zachorowania, jak: *Pasteurella tularensis* (tularemia), krętki z rodzaju *Leptospira* (gorączka wodna), a także wirusy nagminnego zapalenia wątroby (żółtaczka zakaźna) i wirusy *Poliomyelitis* (Heinego-Medina).

Poza wymienionymi najczęściej występującymi chorobami, notuje się na całym świecie wzrost liczby epidemii wodnych o charakterze zakażeń żołądkowo-jelitowych lub nieswoistych biegunek. Zwykle nie udaje się wykryć żadnej ze znanych chorobotwórczych bakterii jelitowych jako czynnika etiologicznego.

Pewna poprawa sytuacji epidemicznej występuje w zakresie duru brzuszego i czerwongi bakteryjnej.

Przyjęcie nowego prawa wodnego (Dz.U. Nr 239, poz. 2019 z 2005 roku) zgodnego z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady Europy zakończyło proces dostosowania ustawodawstwa polskiego do ustawodawstwa Unii Europejskiej. Mimo wielu zmian, monitoring wód powierzchniowych i podziemnych jest w dalszym ciągu prowadzony przez Inspekcję Ochrony Środowiska, ocena hydromorfologiczna ma być realizowana przez Służbę Hydrologiczno-Meteorologiczną. Rozporządzenie Ministra Środowiska (Dz.U. Nr 204, poz. 1728 z 2002 roku), dotyczące zaopatrzenia ludności w wodę uwzględnia zależność parametrów fizykochemicznych i biologicznych z metodami uzdatniania wody. Przyjmuje ona trzy kategorie jakości wody:

- kategoria A1 – woda wymagająca jedynie prostego uzdatnienia fizycznego (filtracji i dezynfekcji);
- kategoria A2 – woda wymagająca typowego uzdatnienia fizycznego i chemicznego (w szczególności utlenienia wstępnego, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji, dezynfekcji – chlorowania końcowego);
- kategoria A3 – woda wymagająca wysokosprawnego uzdatnienia fizycznego i chemicznego (w szczególności utlenienia wstępnego, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji, adsorpcji na węglu aktywnym, dezynfekcji – ozonowania i chlorowania końcowego).

Uznaje się za dopuszczalne przekroczenie w 5% do 10% wskaźników wartości dopuszczalnych, ale nie mogą z tego faktu wynikać zagrożenia dla zdrowia człowieka. Określona jest też częstość oznaczeń zależna od kategorii, jak i liczby osób korzystających z wody. Istotne jest stosowanie metod referencyjnych określonych w rozporządzeniu. Stosowanie innych możliwe jest tylko w sytuacji udokumentowania równoważności lub porównywalności uzyskiwanych wyników w stosunku do metod zalecanych. Oznacza się trzy grupy wskaźników.

Grupa I

Odczyn Ph
Barwa
Zawiesiny ogólne
Temperatura
Przewodnictwo elektrolityczne właściwe
Zapach
Azotany
Chlorki
Fosforany
ChZT
Tlen rozpuszczony
(stopień nasycenia)
BZT₅
Amoniak

Grupa II

Żelazo rozpuszczone
Mangan
Miedź
Cynk
Siarczany
Substancje powierzchniowo czynne
Fenole
Azot Kjeldahla
Liczba bakterii grupy coli
Liczba bakterii grupy coli typu kałowego
(termotolerancyjne)
Ogólny węgiel organiczny

Grupa III

Fluorki
Bor
Nikiel
Arsen
Kadm
Chrom ogólny
Ołów
Selen
Rtęć
Bar
Cyjanki
Rozpuszczone lub
zemulgowane węglowodany
Wielopierścieniowe węglowodory
aromatyczne
Pestycydy ogólne
Substancje ulegające ekstrakcji
chloroformem
Paciorkowce kałowe (enterokoki)
Bakterie z rodzaju Salmonella

W każdej kategorii (A1–A3) są określone wymagania, jako wartości graniczne wskaźników jakości wody, przy czym rozróżnia się wartości zalecane i dopuszczalne.

Normy prawne dotyczące jakości wody po uzdatnieniu i dezynfekcji (do spożycia przez ludność) określa Dz.U. Nr 61, poz. 417 z 6 kwietnia 2007 roku, Rozporządzenie określa nie tylko wymagania dotyczące wody do spożycia (bakteriologiczne, fizykoche-

miczne i organoleptyczne), ale także sposób oceny jakości, minimalną częstość badań, zakres i program monitoringu, sposób nadzoru oraz sposób komunikacji z konsumentami o jakości wody, a także postępowanie Państwowej Inspekcji Sanitarnej w sytuacji, gdy woda nie spełnia wymagań jakościowych. Decydujące znaczenie dla konsumenta ma sformułowanie, że woda musi być bezpieczna dla zdrowia, co oznacza, że: **woda jest wolna od mikroorganizmów chorobotwórczych i pasożytów w liczbie stanowiącej potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego, substancji chemicznych w ilościach zagrażających zdrowiu oraz ma ograniczone właściwości korozyjne.**

Podstawowe wymagania mikrobiologiczne określone są w załączniku nr 1 do ustawy, zaś dane na temat wskaźników dodatkowych mikrobiologicznych, organoleptycznych, fizykochemicznych oraz radiacyjnych w załączniku nr 3. Wymagania chemiczne podane są w załączniku nr 2, a dodatkowe w załączniku nr 4. Ustalenie z zakresu prowadzonych badań wymaga uwzględnienia następujących czynników:

- jakości i rodzaju ujmowanej wody;
- zastosowanych metod uzdatniania;
- długości sieci wodociągowej;
- materiałów użytych do budowy sieci wodociągowej;
- wieku wodociągu;
- zanieczyszczeń w środowisku;
- sytuacji epidemicznej w szczególności w zakresie chorób wodozależnych;
- aktualnych potrzeb i celów badań.

Istotne znaczenie ma kwestia monitoringu. Rozróżnia się monitoring kontrolny i przeglądowy.

Monitoring kontrolny służy sprawowaniu bieżącego nadzoru sanitarnego nad jakością wody przez regularne badanie wody i przekazywanie informacji o jej jakości.

Monitoring przeglądowy stanowi rozszerzenie monitoringu kontrolnego i służy dostarczaniu informacji niezbędnych do oceny, czy są przestrzegane wymagania mikrobiologiczne, fizykochemiczne, radiacyjne, zarówno w zakresie podstawowym, jak i dodatkowym.

Decyzję o przydatności wody do spożycia podejmuje właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny na podstawie wyników badań przeprowadzonych przez laboratorium i podany w formie sprawozdań. W przypadku gdy woda nie spełnia podstawowych wymagań dotyczących cech chemicznych w określonym zakresie przedsiębiorstwo wodno-kanalizacyjne występuje do właściwego inspektora sanitarnego o czasową lub stałą zgodę na odstępstwo.

Wskaźniki fizyczne wód naturalnych

Temperatura

Wody powierzchniowe i podskórne mają temperaturę zmienną zależną od pór roku. Wody wglębne odznaczają się stałą temperaturą w granicach 8–12°C. Wahania temperatury wód wglębnych mogą nasuwać podejrzenia przedostawania się do nich różnego rodzaju zanieczyszczeń. Temperatura wody wpływa na jej apetyczność i walory

orzeźwiającej, a jej spadek zwiększa zawartość rozpuszczonych w niej gazów. Ze względów higienicznych i gospodarczych pożądane są wody o możliwie stałej temperaturze 7–12°C.

Mętność

Mogą wywoływać substancje znajdujące się w wodzie naturalnej w stanie nierozpuszczalnym w postaci zawiesin. Są to najczęściej drobne cząstki odpadków roślinnych, drobnoustroje, glina, piasek, wytrącone związki żelaza, manganu itp. Z punktu widzenia higienicznego szczególne znaczenie ma mętność wywołana obecnością związków organicznych, mogących świadczyć o potencjalnej możliwości występowania drobnoustrojów chorobotwórczych. Istnieją korelacje pomiędzy mętnością wody a występowaniem w niej wirusów. Woda do picia powinna być klarowna, nie powinna mieć mętności spowodowanej przez substancje organiczne.

Barwa

Może być wywołana obecnością barwnych związków chemicznych dostających się do wody ze ściekami przemysłowymi lub barwnych substancji organicznych przedostających się z gleby. Zabarwienie wody wywołane obecnością zawiesin mających własne zabarwienie nazywa się **barwą pozorną**, która znika po przesączeniu. Przy określeniu barwy istotne znaczenie ma **barwa rzeczywista**, to znaczy taka, którą ma woda zupełnie klarowna.

Zapach

Może być spowodowany obecnością w wodach naturalnych niektórych gazów, lotnych związków lub jakichkolwiek substancji mających swoisty zapach. Zapachy w wodzie można podzielić na dwie grupy;

- a) **naturalne** – spowodowane obecnością olejków eterycznych, pochodzące z gleby, dna zbiornika, zapachy roślinne (mchu, siana, kory drzew);
- b) **sztuczne** – obecność związków specyficznych, niespotykanych normalnie w wodzie, na przykład fenole, węglowodory, siarkowodor itp.

Zapachy naturalne wywołane obecnością w wodzie substancji organicznych znajdujących się w stanie rozkładu gnilnego nadają wodzie przykry zapach, czyniąc ją niezdatną do konsumpcji.

Zapach oznaczamy organoleptycznie w temperaturze pokojowej „na zimno” oraz „na gorąco” w temperaturze 60°C. Woda do picia powinna być bez zapachu (natężenie akceptowane). Dopuszczalne zapachy naturalne w skali zapachowej nie powinny przekraczać poziomu akceptowanego.

Wymagania radiologiczne

Pierwiastki promieniotwórcze pojawiające się w wodzie pochodzą prawie zawsze ze źródeł naturalnych. Przykładem może być śląska anomalia radiohydrogeologiczna związana z podwyższonym poziomem Ra-226 i pochodzących z jego rozkładu radio-

nuklidów. Stężenie radioizotopów w wodzie wypompowywanej z kopalni jest tak duże, że jej aktywność zawiera się w przedziale 1000–20 000 Bq/m³ (1–20 Bq/l). Wody te systematycznie są zrzucane do Wisły i podnoszą jej radioaktywność. Jednak w wodzie filtrowanej, pozyskanej na wysokości Krakowa, aktywność nie jest wysoka i wynosi 0,012–0,034 Bq/l. Stężenie graniczne zgodnie z normą europejska w wodzie pitnej wynosi 0,027 Bq/l dla Ra-226. Dla trytu norma ta wynosi 100 Bq/l. Równoważnik dawki pochłoniętej nie może przekroczyć 0,1 mSv/rok (sumarycznie dla trytu K-40 i produktów rozkładu radonu).

Chemiczne wskaźniki zanieczyszczenia wód

Chemicznymi wskaźnikami zanieczyszczenia wód nazywamy substancje, które mogą wskazywać na pochodzenie wody i ewentualnie towarzyszące im inne zanieczyszczenia, w pewnych warunkach mogące wywierać ujemny wpływ na ustrój żywy.

Do chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód zaliczamy na przykład: związki azotowe (azotany [V], azotany [III], amoniak). Dla oceny sanitarno-higienicznej ważne jest ustalenie ich pochodzenia. W przypadku pochodzenia organicznego zwykle towarzyszą im bakterie przewodu pokarmowego z dużym prawdopodobieństwem występowania bakterii chorobotwórczych.

Amoniak

Amoniak występujący w wodach naturalnych może być pochodzenia: organicznego (powstaje jako produkt biochemicznego rozkładu organicznych ciał azotowych, głównie pochodzenia zwierzęcego) lub mineralnego. Spotykany jest często w wodach podziemnych, powstając wskutek redukcji azotanów i azotynów przez piryty i siarkowodór. Występuje szczególnie obficie w obecności związków żelaza i związków humusowych. Amoniak pochodzący z rozkładu związków organicznych występuje w wodzie prawie zawsze w obecności azotanów, azotynów przy zwiększonej utlenialności oraz dużej zawartości chlorków. Woda konsumpcyjna nie powinna zawierać amoniaku w ilości większej niż 0,5 mg/l w przeliczeniu na jon NH₄⁺.

Azotany (V) i azotany (III) (azotyny)

Najczęściej związki azotowe występują w wodach naturalnych w postaci azotanów. Ze względu na szeroką skalę zawartości azotanów w wodzie należy zwrócić szczególną uwagę na ich pochodzenie. Azotanom pochodzącym z mineralizacji związków organicznych towarzyszą zazwyczaj w zwiększonej ilości pośrednie produkty mineralizacji, jak: amoniak, azotyny, chlorki. W przypadku, gdy znacznym ilościom azotanów towarzyszą duże ilości chlorków, istnieje duże prawdopodobieństwo zwierzęcego pochodzenia azotanów; nawet w przypadku braku obecności innych chemicznych wskaźników zanieczyszczenia, które mogły ulec mineralizacji. Normy higieniczne dla wody do picia dopuszczają 50 mg/dm³ jako górną granicę zawartości, przy czym łączna zawartość jonów NO₃⁻/50 + jony NO₂⁻/3 powinna być mniejsza lub równa 0,1 mg/l dla wody wprowadzonej do sieci. Wynika to z łatwości przechodzenia jednych w drugie.

Toksyczność azotanów (V) jest stosunkowo niewielka, natomiast azotany (III) są zdecydowanie bardziej toksyczne i dlatego najwyższe dopuszczalne stężenie w wodzie do picia wynosi dla nich 0,5 mg/l. Azotany (III) zawarte w wodzie używanej do przygotowywania pokarmów dla niemowląt mogą być przyczyną sinicy (*cyanosis*) z methemoglobinemią.

W Polsce występuje problem zatrucia azotanami (III) zawartymi w wodzie pitnej. Pierwsze przypadki zatrucia niemowląt po spożyciu pokarmów przygotowywanych na wodzie zawierającej azotany (III) opisał Peller w *Pediatrici polskiej*, a Piławska wykazała wpływ azotanów (III) na poziom methemoglobiny we krwi niemowląt, badając wody studienne w byłym województwie szczecińskim. Azotany (III) i (V) w określonych warunkach mogą być prekursorami nitrozoamin, związków o oddziaływaniu rakotwórczym. Z tego względu dość często kolportowana jest hipoteza o związku pomiędzy częstością występowania raka żołądka a poziomem azotanów w wodzie, jednak udowodnienie tej tezy jest trudne i wymaga dalszych kosztownych wieloletnich badań.

Utlenialność

Utlenialność wody to właściwość wody polegająca na redukowaniu nadmanganianu (manganinu VII) potasu wskutek utleniania się obecnych w wodach związków organicznych. Próba ta dostarcza wstępnych informacji o zanieczyszczeniu wody związkami organicznymi. Jako „utlenialność” w tej metodzie rozumie się **ilość miligramów tlenu zużytego przez próbę wody ogrzewanej we wrzącej łaźni wodnej w ciągu 10 min. Z roztworem nadmanganianu potasu w środowisku kwaśnym o określonym stężeniu jonów wodorowych**. Wyniki oznaczenia podaje się w mg tlenu. Utlenialność dla wód konsumpcyjnych nie powinna przekraczać 5 mg tlenu/dm³. Utlenialność nie odzwierciedla dynamiki proces samoczyszczania, lecz informuje nas o zapotrzebowaniu tlenu przez zbiornik wodny, w związku z obecnością w nim substancji organicznych.

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT)

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT) dostarcza dokładniejszej informacji o zawartości związków organicznych w wodach, jest jednym ze wskaźników stanu czystości wód powierzchniowych, ustala stopień oczyszczenia wód naturalnych. **BZT jest to ilość tlenu wyrażona w miligramach potrzebna do całkowitego rozkładu związków organicznych w warunkach tlenowych na drodze biochemicznej w temperaturze 20°C**. Zużycie tlenu nie jest równomierne w ciągu całego procesu. Początkowo przebiega intensywnie, a następnie ulega zwolnieniu. W ciągu trzech pierwszych dni następuje pod względem ilościowym zmineralizowanie połowy związków organicznych. W praktyce przyjęto okres pięciodniowy BZT za wystarczający do charakterystyki biochemicznego zapotrzebowania tlenu dla wody. Znając ilość tlenu rozpuszczonego w danej wodzie na początku doświadczenia i po pięciu dniach, obliczamy z różnicy ilość tlenu zużytego na mineralizację związków organicznych tzw. BZT₅. Oznaczenie BZT przy badaniu wód powierzchniowych ma zasadnicze znaczenie do oceny stanu sanitarnego zbiornika, jego zdolności do samooczyszczania i zdolności odbiorczej ścieków. Według Imhoffa pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu przy temperaturze 20°C wynosi 70% pełnego zapotrzebowania tlenu niezbędnego

do całkowitej mineralizacji związków organicznych, zarówno typu węglowego, jak i azotowego. BZT jest również punktem wyjściowym przy ustalaniu stopnia oczyszczania ścieków. W zależności od stopnia zanieczyszczenia wód powierzchniowych BZT₅ wynosi dla wód niezanieczyszczonych do 1 mg O₂/dm³, nieznacznie zanieczyszczonych 2 mg O₂/dm³, średniej czystości 3 mg/dm³, do 5 mg tlenu dla wód podejrzanych. Należy dodać, że procentowe dobowe zużycie tlenu jest zmienne w zależności od temperatury, przy czym rośnie wraz z jej wzrostem.

Ważną rolę w procesach biochemicznego utleniania odgrywają enzymy, których aktywność w pewnym zakresie pH jest maksymalna, według przeprowadzonych badań biochemicznych zapotrzebowanie tlenu spada ze wzrostem pH w zakresie kwaśnym, wzrasta w obojętnym oraz ponownie spada w zasadowym.

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu w obecności substancji toksycznych w wodach, na przykład metali ciężkich, nie odzwierciedla w pełni charakteru zanieczyszczeń wód. Z tego względu wskazane jest oznaczenie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT), na przykład **metodą dwuchromianową, która polega na określeniu ilości mg dwuchromianu potasu w przeliczeniu na ilość tlenu zużytego na utlenienie związków organicznych w analizowanej wodzie.**

W wielu przypadkach zachodzi korelacja między ChZT a BZT i mogą być ustalone stałe współczynniki przeliczeniowe na przykład dla wód zanieczyszczonych ściekami bytowymi niezawierającymi substancji toksycznych. Dla wód zawierających związki toksyczne oznaczenie chemicznego zapotrzebowania tlenu może zastąpić oznaczenie biochemicznego zapotrzebowania tlenu.

Chlorki

Chlorki zawarte w wodach mogą pochodzić z naturalnych pokładów soli, z zanieczyszczeń ściekami oraz różnymi odpadami pochodzenia zwierzęcego. Chlorki pochodzące z pokładów soli, a których ilość w wodzie jest dla danego terenu stała, nazywamy **chlorkami normalnymi**. Odchylenie od stałej ilości może świadczyć o dopływie zanieczyszczeń. Zazwyczaj w przypadku zanieczyszczenia chlorkom towarzyszą znaczne ilości związków azotowych. W wodzie do picia zawartość chlorków nie powinna przekroczyć 250 mg/dm³.

Twardość wody

Do grupy wskaźników najczęściej stosowanych do oceny sanitarno-higienicznej wody należy jej twardość. Twardość jest to właściwość wody polegająca na zużyciu pewnych ilości mydła, bez wytworzenia piany przy skłóceniu lub myciu. Właściwość tę nadają wodzie głównie jony wapnia i magnezu, ponadto jony glinu, żelaza, cynku itp. Wapń i magnez występują w wodzie przeważnie w postaci kwaśnych węglanów, siarczanów, chlorków, w mniejszej ilości w postaci węglanów, rzadziej w postaci azotanów i wodorotlenków

W Unii Europejskiej i w USA przyjęto wyrażać twardość w miligramach CaCO₃ na litr wody. Twardość wody niegotowanej nosi nazwę **twardości ogólnej**, twardość wody po przegotowaniu to **twardość stała**, różnica pomiędzy twardością ogólną a stałą nosi nazwę **twardości przemijającej**. Twardość wywołana przez kwaśne węglany

i węglany nosi nazwę **twardości węglanowej**, twardość wywołana przez inne związki **twardości niewęglanowej**.

Do niedawna istniał pogląd, że higieniczne znaczenie twardości wody do picia może być traktowane jako czynnik drugorzędny, o ile zawartość soli magnezowych nie jest tak duża, aby mogła wpływać na smak lub wywoływać biegunki. Zaprzeczeniem tego twierdzenia są wyniki badań, w których doszukuje się statystycznych związków między umiERALNOŚCIĄ z powodu schorzeń sercowo-naczyniowych, a twardością wody pitnej. Badania te zapoczątkował Koboyoki w pracy o zależności pomiędzy chemicznym składem wód rzecznych a wskaźnikiem zgonów z powodu udaru mózgu. Następnie badania te były kontynuowane w Stanach Zjednoczonych przez Schroedera, a w Wielkiej Brytanii przez Moeieisa Crawforda. Wszyscy doszli do wniosku, że tzw. specyficzny współczynnik zgonów z powodu chorób naczyniowo-sercowych jest wyższy w miejscowościach, gdzie występuje miękka woda pitna. Większość autorów wiąże ten fakt z dobroczynnym działaniem Ca i Mg. Jednak udział podaży tych pierwiastków z wodą w dziennej racji pokarmowej jest stosunkowo niewielki. Być może większe znaczenie ma fakt, że w wodach twardych spada między innymi zawartość szkodliwych dla organizmu metali ciężkich wskutek wytrącania się ich w postaci węglanów.

Fluor

Szczególnie obficie występują związki fluoru w wodach naturalnych w obecności fosforanów. W pewnych przypadkach może on pochodzić z zanieczyszczeń odpadami i ściekami przemysłowymi. Fluor stanowi jeden z podstawowych składników kości i zębów, a jego niedobór w organizmie niekorzystnie wpływa na ich rozwój. Z drugiej strony nadmiar fluoru powoduje zmiany chorobowe kości i zębów, w krańcowych przypadkach również narządów wewnętrznych, na przykład zaburzeń czynności serca, spadku ciśnienia krwi, zaburzeń sprawności wentylacyjnej płuc.

Oznaczenie fluoru w wodzie pitnej nie jest jednym kryterium ilości fluoru wchłanianego z całą dietą. Ilość fluoru, jaka wraz z wodą i pożywieniem zostaje dostarczona do organizmu ludzkiego, nie przekracza zazwyczaj 2 mg na dzień. Dawka ta może ulec znacznemu podwyższeniu, gdy stężenie tego pierwiastka w wodzie do picia przekracza obowiązującą normę (w wielu krajach wynosi ona 1 mg/dm³, w Polsce 1,5 mg/dm³) lub gdy w diecie przeważają pokarmy o wysokiej zawartości fluoru, na przykład duża ilość herbaty.

Na podstawie licznych badań przyjęto, że optymalna zawartość fluoru w wodzie do picia – zależnie od strefy klimatycznej – wynosi 0,6–1,7 mg/dm³. W naszej szerokości geograficznej optymalny poziom zawartości fluoru w wodzie wynosi około 1 mg/dm³.

Właściwości biologiczne wody

Skład mikrobiologiczny wody wykazuje dużą różnorodność pod względem ilościowym i jakościowym. Drobnoustroje występujące w wodach można podzielić następująco:

- Gram-dodatnie zarodnikujące beztlenowce rodzaju *Clostridium*;
- Gram-dodatnie ziarenkowce z rodzaju *Streptococcus*;
- Gram-ujemne pałeczki z rodzaju *Escherichia*, rodzaje *Salmonella*, *Shigella*;
- krętki, wirusy, bakteriofagi.

Rodzaje *Salmonella* i *Shigella* przenoszone za pośrednictwem wody mogą być przyczyną tzw. epidemii wodnych, duru brzuszego, dezynterii (*Shigella*).

Tabela 2

Drobnoustroje chorobotwórcze występujące w wodach naturalnych

| Rodzaj zakażenia | Czynnik zakaźny | Miejsce przetrwania | Drogi szerzenia |
|-----------------------------------|---------------------------|---------------------|-------------------|
| Zakażenia bakteryjne | | | |
| cholera | <i>Vibrio comma</i> | woda, żywność | przewód pokarmowy |
| czerwonka | <i>Shigella</i> | woda, żywność | przewód pokarmowy |
| dur brzuszny | <i>Salmonella typhose</i> | woda, żywność | przewód pokarmowy |
| Zakażenia wirusowe | | | |
| zakaźne zapalenie wątroby | wirusy typu A | woda, żywność | przewód pokarmowy |
| choroby wywołane wirusem ECHO | wirus ECHO | woda | przewód pokarmowy |
| choroby wywołane wirusem Coxackie | wirus Coxackie | woda | przewód pokarmowy |
| <i>poliomyelitis</i> | wirus Polio | woda, żywność | przewód pokarmowy |

Z punktu widzenia sanitarno-epidemiologicznego największe znaczenie mają bakterie jelitowe, a wśród nich typowe bakterie chorobotwórcze. Wykrycie tych bakterii nawet w czasie trwania epidemii jest trudne ze względu na to, że znaczna ich ilość po przedostaniu się do wody ulega redukcji, jak i również ze względu na długi okres inkubacji choroby zakaźnej, który może trwać od kilku czy kilkunastu dni, a nawet do kilku tygodni.

Opracowano pośredni sposób wskazujący na obecność drobnoustrojów chorobotwórczych, które przedostają się do wody z wydaliniami ludzkimi wraz ze ściekami bytowymi. **W praktyce wykorzystuje się oznaczenie bakterii grupy coli wchodzącej w skład normalnej mikroflory jelitowej ludzi i zwierząt, uznanej za grupę wskaźnikową fekalnego skażenia wody.**

Do grupy bakterii coli zaliczamy następujące rodzaje i gatunki: *Escherichia coli*, *Citrobacter*, *Enterobacter aerogenes* i *cloacae*. Największe znaczenie przypisuje się *E. coli* jako gatunkowi dominującemu.

Sanitarna analiza bakteriologiczna wody obejmuje: oznaczenie ogólnej liczby kolonii bakterii w 1 ml wody na podłożu agarowym standardowym oraz wykrycie bakterii grupy coli. Oznaczenia te wykonuje się zawsze równolegle z tej samej próbki wody. Badanie ogólnej ilości bakterii w 1 ml wody obejmuje określenie liczby koloni bakterii przy założeniu, że z jednej bakterii wyrasta jedna kolonia.

Dla wód po uzdatnieniu i dezynfekcji, liczba kolonii bakterii przy posiewie 1 ml wody metodą płytkową nie może przekroczyć po 24 godzinach inkubacji w temperaturze $36 \pm 2^\circ\text{C}$ 50, po 72 godzinach inkubacji w temperaturze $22 \pm 2^\circ\text{C}$ 100.

Metody wykrywania bakterii grupy coli oparte są na:

- zdolności fermentowania przez te drobnoustroje laktozy z wytworzeniem kwasu mlekowego i CO_2 w temperaturze około 37°C w ciągu 48 godzin;
- tworzeniu charakterystycznych kolonii na pożywce Endo.

Powszechnie stosowane są dwie metody: fermentacji próbówkowej (FP) oraz filtrów membranowych (FM).

Sposoby i normatywy prawne uzdatniania wody

Z punktu widzenia konsumenta istotny wpływ na jakość wody po uzdatnieniu ma zarówno stan sanitarno-higieniczny wody przed uzdatnieniem, jak i metoda uzdatniania. Oba te czynniki mają wpływ na cechy organoleptyczne wody oraz jej bezpieczeństwo. Proces uzdatniania składa się praktycznie zawsze z trzech etapów:

- usunięcie zawiesin przez sedymentację wspomaganą koagulantem (FeSO_4 , $\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3$);
- filtrację (filtry pospieszne – amerykańskie, powolne – angielskie);
- dezynfekcję (metody dezynfekcji można generalnie podzielić na fizyczne (termiczne, – radiacyjne promieniowanie UV lub jonizujące), chemiczne (chlorowanie Cl_2 , tlenki chloru, ozonowanie).

W czasie procesu filtracji za pomocą filtra pospiesznego składającego się ze złoża mineralnego (piasek podścielony żwirem) zachodzi praktycznie jedynie mechaniczne zatrzymywanie cząstek zawiesin, zaś czas kontaktu wody z filtrem jest krótki. W przypadku filtrów powolnych w procesie przygotowania złoża do pracy doprowadza się do wykształcenia tzw. błony biologicznej na ziarenkach piasku filtru, składającej się z mikroorganizmów. Posiadają one zdolność do mineralizacji (utlenienia) związków organicznych zawartych w wodzie oraz przekształcenia rozpuszczalnych związków metali ciężkich w tlenki, wodorotlenki i siarczki, charakteryzujące się małą rozpuszczalnością. Poziom oczyszczania wody jest znacznie wyższy niż w przypadku filtrów pospiesznych, jednak ze względu na dużo mniejszą prędkość filtrowania, trudność przygotowania złoża, jak i potrzebę jego regeneracji, w praktyce masowo nie są używane. Minimalne zastosowanie w uzdatnianiu wody w ujęciach masowych mają filtry węglowe, wykorzystujące właściwości sorpcyjne węgla aktywnego. Wiąże się to z wysokimi kosztami tej metody. Zaletą jej stosowania jest wysoka skuteczność pozwalająca uzyskiwać wodę o dobrych właściwościach organoleptycznych.

Dezynfekcję wody w praktyce przeprowadza się metodami chemicznymi. Najpowszechniej stosowaną metodą jest chlorowanie wody. Stosowany jest zarówno wolny chlor, jak i woda chlorowa. Mechanizm dezynfekujący chloru wiąże się zarówno z nadwyżką wolnego Cl_2 , jak i jego reakcją z wodą prowadzącą do powstania HCl i HClO . Powstały kwas chlorowy (I) jest bardzo silnym utleniaczem, a także nie jest związkiem trwałym. W procesie rozpadu uwalnia tlen wzbudzony, będący dodatkowym czynnikiem utleniającym. Wadą stosowania chloru jest fakt, że część substancji organicznych zawartych w wodzie nie ulega procesowi utlenienia, natomiast się chloruje. Do tej grupy związków należą węglowodory, fenole i związki azotowe. Chlorowanie fenoli jest szczególnie efektywne, a powstałe chlorofenole są toksyczne i cechuje je nieprzyjemny zapach. Także two-

rzenie THM-ów (trójhalemetanów) przede wszystkim CHCl_3 – chloroformu pogarsza właściwości organoleptyczne wody i stwarza pewne zagrożenie dla zdrowia konsumentów (halometany podejrzewane są o działanie mutagenne i karcinogenne).

Fakt reagowania chloru ze związkami azotowymi w tym jonom NO_2^- , NH_4^+ i aminami prowadzi do powstania chloramin, które mają silne właściwości dezynfekujące, ale też nieprzyjemny zapach. Problemy te dotyczą przede wszystkim uzdatniania wód powierzchniowych o wysokiej zawartości związków humusowych (próchnicznych), natomiast nie ma tego problemu w przypadku wód podziemnych. Stosowanie tlenków chloru (przede wszystkim ClO_2) nie ma tych wad. Ze względu na brak wolnego Cl_2 procesy chlorowania nie mają miejsca. Jednak nie zawsze konsumenci dobrze przyjmują zastąpienie Cl_2 tlenkami chloru, ze względu na zmianę właściwości organoleptycznych wody. Za najlepszą technikę uzdatniania wody uważa się **ozonowanie**. Ozon będący trójcząsteczkową odmianą alotropową tlenu ma bardzo silne właściwości utleniające. Praktycznie wszystkie substancje organiczne zawarte w wodzie ulegają jego działaniu. Powstające w procesie ozonowania ozonki mają zupełnie marginalne znaczenie, a tworzące się z ich rozkładu aldehydy i ketony są stosunkowo mało toksyczne i występują w tak małych ilościach, że ich niekorzystne działanie jest traktowane przez większość autorów za zanedbywalne. Dodatkową zaletą ozonowania jest brak zmian cech organoleptycznych wody. Niestety ozonowanie jest kosztowne i wymaga stosunkowo skomplikowanej aparatury oraz sporych ilości prądu elektrycznego. Także metoda ta nie wyklucza potrzeby chlorowania, ze względu na krótki czas relaksacji ozonu i związane z tym niebezpieczeństwo wtórnego zanieczyszczenia wody w sieciach wodociągowych, których stan bywa różny. W wielu krajach świata (w tym i w Polsce) istnieją pozostałości starych sieci wykonanych z ołowiu. Wbrew powszechnemu przekonaniu w podawanej do sieci wodzie o pH większym niż 7 i wysokiej mineralizacji (wody podziemne artezyjskie) nie następuje skażenie ołowiem, zwłaszcza że z powodu długotrwałego użytkowania wodociągu jego wewnętrzne ściany pokryte są osadem węglanów wapnia i ołowiu. Jednak, gdy użytkowane są wody powierzchniowe wymagające uzdatnienia, a szczególnie gdy są stosowane zakwaszające koagulanty (np. $\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3$), może dochodzić do znacznego wzrostu stężenia jonów Pb^{2+} w wodzie i dlatego przed wprowadzeniem jej do sieci powinna być ona alkalizowana (na ogół wapnowana $\text{Ca}[\text{OH}]_2$). Gdy się tego nie robi, stężenie Pb może przekroczyć nawet 1 mg/l (przy normie 50 µg/l), przy czym należy zaznaczyć, że norma jest obecnie uważana za zbyt wysoką i WHO zaleca jej obniżenie do poziomu 10 µg/l.

Tabela 3

Podstawowe wymagania chemiczne, jakim powinna odpowiadać woda

| Lp. | Parametry | Najwyższe dopuszczalne stężenie | Jednostka |
|-----|---------------|---------------------------------|-----------|
| 1. | Akrylomid | 0,10 ^{1), 2)} | µg/l |
| 2. | Antymon | 0,005 | mg/l |
| 3. | Arsen | 0,010 | mg/l |
| 4. | Azotany | 50 ³⁾ | mg/l |
| 5. | Azotyny | 0,50 ³⁾ | mg/l |
| 6. | Benzen | 1,0 | µg/l |
| 7. | Benzo(a)piren | 0,010 | µg/l |

| Lp. | Parametry | Najwyższe dopuszczalne stężenie | Jednostka |
|------|---|---------------------------------|-----------|
| 8. | Bor | 1,0 | mg/l |
| 9. | Bromiany | 0,025 ^{3a)} | mg/l |
| 9a. | Bromiany | 0,010 ^{4), 5)} | mg/l |
| 10. | Chlorek winylu | 0,50 ^{5), 6)} | µg/l |
| 11. | Chrom | 0,050 | mg/l |
| 12. | Cyjanki | 0,050 | mg/l |
| 13. | 1,2-Dichloroetan | 3,0 | µg/l |
| 14. | Epichlorohydryna | 0,10 ^{1), 2)} | µg/l |
| 15. | Fluorki | 1,5 | mg/l |
| 16. | Kadm | 0,005 | mg/l |
| 17. | Miedź | 2,0 ⁷⁾ | mg/l |
| 18. | Nikiel | 0,020 | mg/l |
| 19. | Ołów | 0,025 ^{7a)} | mg/l |
| 19a. | Ołów | 0,010 ^{7b)} | mg/l |
| 20. | Pestycydy | 0,10 ^{8), 9)} | µg/l |
| 21. | Σ Pestycydów | 0,50 ^{8), 10)} | µg/l |
| 22. | Rtęć | 0,001 | mg/l |
| 23. | Selen | 0,010 | mg/l |
| 24. | Σ Trichloroetenu i Tetrachloroetenu | 10 | µg/l |
| 25. | Σ Wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych | 0,10 ¹¹⁾ | µg/l |
| 26. | Σ THM | 150 ^{3a)} | µg/l |
| 26a. | Σ THM | 100 ^{4), 5), 12)} | µg/l |

Tabela 4

Dodatkowe wymagania chemiczne, jakim powinna odpowiadać woda

| Lp. | Parametry | Dopuszczalne zakresy wartości | Jednostka |
|-----|---------------------------------------|-------------------------------|-----------|
| 1. | Bromodichlorometan | 0,015 | mg/l |
| 2. | Chlor wodny ²⁾ | 0,3 ³⁾ | mg/l |
| 3. | Chlorominy | 0,5 | mg/l |
| 4. | Σ Chloranów i chlorynów ⁴⁾ | 0,7 | mg/l |
| 5. | Ozon ⁵⁾ | 0,05 | mg/l |
| 6. | Formaldehyd | 0,050 | mg/l |
| 7. | Ftalan dibutyliu | 0,020 | mg/l |
| 8. | Magnez | 30–125 ⁶⁾ | mg/l |
| 9.. | Srebro | 0,010 | mg/l |
| 10. | Tetrachlorometan | 0,002 | mg/l |
| 11. | Σ Trichlorobenzenów | 0,020 | mg/l |
| 12. | 2-, 4-, 6-trichlorofenol | 0,200 | mg/l |
| 13. | Trichlorometan (Chloroform) | 0,030 | mg/l |
| 14. | Twardość | 60–500 ⁷⁾ | mg/l |

Tabela 5

Podstawowe wymagania biologiczne, jakim powinna odpowiadać woda

| Lp. | Parametr | Najwyższa dopuszczalna wartość | |
|--|---|--------------------------------|----------------------|
| | | Liczba mikroorganizmów [jtk] | Objętość próbki [ml] |
| 1. | <i>Escherichia Coli</i> | 0 | 250 |
| 2. | Enterokoki | 0 | 250 |
| Podstawowe wymagania biologiczne – jakim powinna odpowiadać woda wprowadzona do jednakowych opakowań | | | |
| Lp. | Parametr | Najwyższa dopuszczalna wartość | |
| | | Liczba mikroorganizmów [jtk] | Objętość próbki [ml] |
| 1. | <i>Escherichia Coli</i> | 0 | 100 |
| 2. | Enterokoki | 0 | 100 |
| 3. | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> | 0 | 250 |
| 4. | Ogólna liczba mikroorganizmów w $(36\pm 2)^{\circ}\text{C}$ po 48 h | 20 | 1 |
| 5. | Ogólna liczba mikroorganizmów w $(22\pm 2)^{\circ}\text{C}$ po 72 h | 100 | 1 |

Dodatkowe wymagania mikrobiologiczne, organoleptyczne, fizykochemiczne, jakim powinna odpowiadać woda

Tabela 6

Wymagania mikrobiologiczne

| Lp. | Parametr | Najwyższa dopuszczalna wartość parametru w próbce wody | |
|-----|---|--|----------------------|
| | | Liczba mikroorganizmów [jtk] | Objętość próbki [ml] |
| 1. | Bakterie grupy coli ¹⁾ | 0 | 100 |
| 2. | Ogólna liczba mikroorganizmów w $(36\pm 2)^{\circ}\text{C}$ po 48 h | 50 | 1 |
| 3. | Ogólna liczba mikroorganizmów w $(22\pm 2)^{\circ}\text{C}$ po 72 h | 100 | 1 |
| 4. | <i>Clostridium perfringens</i> (łącznie ze sporami) ²⁾ | 0 | 100 |

Tabela 7

Wymagania organoleptyczne i fizykochemiczna

| Lp. | Parametry | Dopuszczalne zakresy wartości ³⁾ | Jednostka |
|-----|--------------------------------|---|---------------------|
| 1. | Amonowy jon | 0,50 | mg/l |
| 2. | Barwa | 15 ⁴⁾ | mg/l ⁵⁾ |
| 3. | Chlorki | 250 ⁶⁾ | mg/l |
| 4. | Glin | 0,200 | mg/l |
| 5. | Mangan | 0,050 | mg/l |
| 6. | Mętność | 1 | NTU |
| 7. | Ogólny węgiel organiczny | 5,0 ⁷⁾ | mg/l |
| 8. | pH | 6,5–9,5 ⁶⁾ | |
| 9. | Przewodność | 2500 ⁶⁾ | μS/cm ⁸⁾ |
| 10. | Siarczany | 250 ⁶⁾ | mg/l |
| 11. | Smak | Akceptowalny ⁴⁾ | – |
| 12. | Sód | 200 | mg/l |
| 13. | Utlenialność z KmnO_4 | 5 ^{9), 10)} | mg/l |
| 14. | Zapach | Akceptowalny ⁴⁾ | – |
| 15. | Żelazo | 0,200 | mg/l |

3. ZANIECZYSZCZENIA GLEBY

Człowiek od tysięcy lat wykorzystuje powierzchnię naszej planety. Już w starożytności notowane były przypadki katastrof ekologicznych spowodowanych nadmierną eksploatacją zasobów. Przykładem takich działań może być degradacja gleb delty Eufratu i Tygrysu wywołana używaniem do nawodnienia wody o nadmiernym stopniu zasolenia. Współcześnie olbrzymie tereny poddawane są niszczącemu działaniu związanemu z rolnictwem, przemysłem, urbanizacją i komunikacją. Średnia lesistość Ziemi ciągle maleje. Wyrąb lasów tropikalnych i nieprzemyślana polityka wodno-melioracyjna powodują, że coraz więcej jest terenów, gdzie gleba uległa daleko posuniętej degradacji, tracąc swe naturalne właściwości. Olbrzymie połacie ziemi użytkowane są do celów rolniczych. Nowoczesne rolnictwo, stosując głęboką orkę i intensywne nawożenie mineralne czy też organiczne, wywołuje zmiany stanu gleby. Podstawowym problemem jest jej zakwaszenie. Spadek pH wywołuje wzmożoną migrację pierwiastków zawartych w glebie i ucieczkę niektórych elementów do wód gruntowych. Melioracja i monouprawy przyspieszają procesy stepowania i wywiewania najcenniejszych składników gleby. W ten sposób rocznie w skali planety tracone są setki tysięcy hektarów gruntów ornych. Z rolnictwem związany jest też proces skażenia gleb pestycydami, choć współcześnie stosowane preparaty mają coraz krótsze okresy półtrwania i nie ulegają silnemu gromadzeniu w glebie, problem dalej istnieje. Są kraje (np. Uzbekistan), w których na kilkudziesięciu tysiącach kilometrów kwadratowych upraw bawełny doszło do olbrzymiego skażenia

gleb pestycydami z grupy herbicydów. Notowane są tam przypadki ostrych zatruc żywnością pozyskiwaną z działek przyzagrodowych. Stwierdza się także wysoki poziom uszkodzeń materiału genetycznego u ludności, prowadzący do częstych urodzeń martwych płodów lub anormalnego potomstwa.

Nawożenie organiczne szczególnie odchodami zwierzęcymi (gnojowica), w przypadku nieodpowiedniego ich przygotowania (zbyt krótki czas fermentacji) może być przyczyną biologicznego skażenia gleb. Niedopuszczalne jest stosowanie w celu nawożenia odchodów ludzkich, gdyż grozi to skażeniem gleby bakteriami jelitowymi i pasożytami ludzkimi.

Do chorób przenoszących się przez glebę zaliczamy przede wszystkim antropozoonozy, choroby pasożytnicze takie jak: toksoplazmoza, glistnica, owsica, choroby wywołane przez beztlenowce, na przykład: tężec, wąglik, zgorzel gazowa czy też bakterie glebowe wywołujące dury brzuszne, dury rzekome, czerwonkę, cholerę.

Przemysł wydobywczy takich kopalin, jak węgiel brunatny, rudy żelaza, miedzi, fosforytów, łupków bitumicznych i innych zużywa duże powierzchnie. Dodatkowym negatywnym czynnikiem jest powstawanie leja depresyjnego w promieniu wielu kilometrów od kopalni co powoduje spadek poziomu wód gruntowych. Także składowanie nadkładu i odpadów na hałdach wymaga dużych terenów, które przez wiele lat nie nadają się do użytkowania, a koszty rekultywacji są wysokie. Zakłady metalurgiczne, chemiczne produkują duże ilości odpadów składowanych na hałdach, wysypiskach, zbiornikach i mogielnikach. Sprzyja to skażeniu gleb metalami ciężkimi i specyficznymi substancjami chemicznymi. Także pyły opadające z kominów hut i fabryk są przyczyną zanieczyszczenia gleb. Wokół zakładów cementowych dochodzi do silnego zalkalizowania gleby. Poza czynnikami chemicznymi gleby mogą być skażone fizycznie pierwiastkami promieniotwórczymi powstałymi podczas próbnych wybuchów jądrowych czy też awarii elektrowni nuklearnych. Popioły z niektórych gatunków węgla cechują się także podwyższoną promieniotwórczością. Dotyczy to też fosfogipsów, będących odpadem przy produkcji nawozów fosforowych. Transport i komunikacja wymaga dużych powierzchni pod drogi, a ich użytkowanie skaża przyległe tereny węglowodorami (ze ścierających się nawierzchni bitumicznych i niespalonego paliwa), a do niedawna ołowiem. Użytkowanie rolnicze terenów przyległych do dróg w promieniu około 100 m jest silnie ograniczone. Uprawiane tam powinny być tylko rośliny nieprzeznaczone do konsumpcji przez ludzi i zwierzęta.

4. ZANIECZYSZCZENIE POWIETRZA ATMOSFERYCZNEGO

Skład chemiczny powietrza atmosferycznego w skali życia planety ulega ciągłym zmianom. Jednak z punktu widzenia człowieka praktycznie jest stały. Mimo to w ciągu ostatnich 200 lat można zauważyć pewne zmiany składu atmosfery związane z antropogenezą środowiska.

Zawartość podstawowych składników w czystym powietrzu zmienia się w pewien sposób z wysokością, jednak dotyczy to warstw atmosfery powyżej 13 km. Skład dolnych warstw atmosfery (troposfery) można przyjąć za stały.

Tabela 8

Skład dolnych warstw atmosfery

| Składnik | Objęściowo ppm | Wagowo ppm |
|-----------------|-------------------|---------------|
| Azot | 780900 | 755400 |
| Tlen | 208500 | 231500 |
| Argon | 9300 | 12800 |
| Dwutlenek węgla | 300 | 460 |
| Neon | 28 | 12,5 |
| Hel | 5,2 | 0,72 |
| Metan | 2,2 | 1,2 |
| Krypton | 1,0 | 1,5 |
| Wodór | 0,5 | 0,03 |
| Ksenon | 0,08 | 0,36 |

Nadto para wodna w ilości zmiennej, przeciętnie 8–12 mg/m³.

Istotną zmienność wykazują składniki atmosfery których zawartość jest niewielka. Do najważniejszych trzeba zaliczyć wodę (parę wodną), CO₂, SO₂, SO₃, O₃, NO_x, aerozole, pyły organiczne (zarodniki roślinne, bakterie) pyły nieorganiczne (na ogół SiO₂ – krzemionka, piasek i inne produkty wietrzenia skorupy ziemskiej) oraz produkty spadku mikrometeorytów z kosmosu, pożarów lasu itp. Poza helem, parą wodną i wodą (w postaci kropelek i śniegu) pozostałe substancje uważamy za zanieczyszczenia, w przypadku przekroczenia średnich stężeń ich zawartości.

Zanieczyszczeniami są oczywiście substancje, które nigdy nie występowały w powietrzu i są związane wyłącznie z działalnością człowieka. Przykładem takich substancji mogą być freony, pestycydy, pluton. Ilość antropomorficznych rodzajów zanieczyszczeń jaka może występować w powietrzu atmosferycznym jest niezmiernie duża i ciągle rośnie. Typowy **podział zanieczyszczeń dzieli je na gazowe i pyłowe**, przy czym pojęcie pyłu jest bardzo szerokie i obejmuje takie zanieczyszczenie wielofazowe, jak między innymi aerozol (mgła), smog, fotosmog.

Ze względu na ich różnorodność praktyczny pomiar wszystkich zanieczyszczeń nie jest możliwy. Dlatego też prowadzi się pomiary tylko tych zanieczyszczeń, które są powszechne i mają istotne znaczenie dla stanu atmosfery i zdrowia ludności. Tego typu zanieczyszczenia nazywamy charakterystycznymi. Na ogół do charakterystycznych zanieczyszczeń powietrza zalicza się: pyły; tlenki: węgla, siarki, azotu; benzopireny; ozon i związki typowe dla produkcji przemysłowej w danym rejonie na przykład w latach 70. ubiegłego wieku zawartość fluoru i fluorowodoru w powietrzu nad Skawiną i Krakowem, czy też dwusiarczku węgla (CS₂) w Gorzowie Wielkopolskim.

Źródła zanieczyszczeń powietrza

Wszystkie źródła zanieczyszczeń powietrza można podzielić na **naturalne i sztuczne**. Ilość naturalnie emitowanych zanieczyszczeń jest porównywalna do emisji ze źródeł sztucznych.

Do głównych naturalnych źródeł zanieczyszczeń zalicza się wybuchy wulkanów, pożary lasów i stepów, naturalne procesy gnicia i rozkładu substancji organicznych, unoszenia przez wiatr pyłów i aerozoli morskich. Pyły pochodzenia naturalnego można podzielić na:

- kosmiczne,
- nieorganiczne,
- organiczne.

Źródłem pyłu kosmicznego jest opad meteorytów i mikrometeorytów. Masa pyłu kosmicznego oceniona jest w zależności od źródła informacji na 1200 ton do 4 milionów ton na rok. Jednak nawet w przypadku przyjęcia wartości maksymalnej, ilość ta jest nieznaczna w porównaniu z ilością pyłu pochodzącego z innych źródeł.

Pyły nieorganiczne powstałe poprzez unoszenie materiału pochodzenia erozyjnego są przenoszone daleko poza miejsce swego powstawania. Masa tego rodzaju pyłów jest bardzo duża i w pewnych rejonach świata przekracza wielokrotnie masę wszystkich innych zanieczyszczeń. Przykładem może być przenoszenie pyłów pochodzenia saharijskiego na Sycylię, gdzie roczny opad pyłu osiąga czasami 1000 ton na km² na rok. Zwiększenie ilości pyłów naturalnych niekiedy wiąże się z działalnością człowieka. Przykładem może być intensywne stepowanie Wielkich Równin w USA, związane z erozją gleby spowodowaną przez działalność rolniczą. Podobne efekty zaobserwować można na Ukrainie (suchowieje). Walka z tymi efektami jest trudna i wymaga znacznych nakładów finansowych na odpowiednią politykę w zakresie zalesienia, tworzenia pasów ochronnych, nawadnianie i zmiany rodzajów technologii upraw.

Bardzo duże ilości pyłów powstają także podczas wybuchów wulkanów. Ze względu na duże wahanie liczby wybuchów rocznie ilość pyłów w atmosferze z tego źródła wykazuje duże różnice. Chyba najślynniejszy wybuch w czasach historycznych wulkanu Krakatau (w 1883 roku) spowodował pokrycie 1 miliona km² warstwą pyłu o grubości ponad 50 mm, a efekty spadku temperatury na skutek wzrostu albedo ziemi utrzymywały się przez trzy lata. Masę pyłu wyemitowanego wtedy oceniono na 50 milionów ton. Duże ilości pyłów powstają także podczas pożarów lasów i stepów. Sztormy morskie przenoszą do atmosfery poważne ilości aerozoli o wysokiej zawartości soli. Notowano przypadki rozprzestrzenienia się aerozolu morskiego nawet na odległość 1000 km od brzegu.

Pyły organiczne składają się z aeroplanktonu (żywe organizmy) oraz z pyłków i zarodników roślinnych. Zarodniki roślinne przenoszą się na bardzo duże odległości i wysokości. Obserwowano je nawet w stratosferze. Chociaż globalna masa pyłków roślinnych nie jest zbyt duża (np. na terytorium USA unosi się rocznie 1 milion ton), to ich znaczenie dla zdrowia człowieka jest bardzo duże i wiąże się głównie z wywołanymi przez nie alergiami. Lokalnie na pewnych obszarach notuje się jednak znaczne ilości pyłów organicznych prowadzące nawet do uszkodzeń urządzeń mechanicznych, zważyć w instalacjach elektrycznych, na przykład opadanie tzw. „żółtych deszczy” (Kolumbia Brytyjska, Indie).

Głównym **źródłem naturalnym** CO_2 i emisji zanieczyszczeń gazowych są pożary lasów i stepów, procesy oddechowe organizmów zwierzęcych, procesy gnilne zachodzące w glebie, dżunglach, bagnach i torfowiskach. Jednak emisja CO_2 z tych źródeł jest w równowadze z asymilacją w procesach fotosyntezy i w odkładaniu w postaci węglanu wapnia i magnezu (skorupki organizmów wodnych). Wybuchom wulkanów towarzyszy emisja dużych ilości SO_2 , HCl , H_2 , SO_2 . Erupcja wulkanu St. Helen w latach 80. XX wieku wprowadziła do atmosfery w ciągu kilku tygodni taką ilość SO_2 , jaką produkują Stany Zjednoczone w ciągu 2 lat. Wyładowania elektryczne w atmosferze są źródłem trudnych do oszacowania ilości tlenków azotu (głównie NO_2) i ozonu. Metan do atmosfery przedostaje się z naturalnych wycieków ropy naftowej i gazu ziemnego, ale głównym jego źródłem są procesy zachodzące w glebie. Olbrzymie ilości metanu powstają w czasie rozmarzania Tundry i Tajgi oraz w wilgotnych obszarach strefy tropikalnej (dżungle, ryżowiska). Istotną rolę ma metan powstający w przewodach pokarmowych zwierząt. Jeżeli chodzi o **źródła sztuczne** to podstawowym są procesy spalania. W czasie spalania paliw naturalnych (drewna, węgla kamiennego i brunatnego, gazu ziemnego, ropy naftowej i produktów jej przerobu) tworzą się głównie następujące rodzaje zanieczyszczeń: pyły, CO_2 , CO , SO_2 , NO_x oraz w niewielkich ilościach inne substancje, takie jak: pozostałość niespalonych węglowodorów, NH_3 , PH_3 , HF , H_2S i wiele innych. Pozostałość po spalaniu ma postać popiołu (żużla) i pyłu o rozdrobnieniu mechanicznym i koloidalnym (pochodzącym z kondensacji odparowanych składników mineralnych paliwa). W skład pyłów pochodzących ze spalania wchodzi przede wszystkim krzemionka (SiO_2) oraz CaO , MgO , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O i inne tlenki metali, a także cząstki niespalonego węgla w postaci sadzy. Głównym gazowym produktem spalania jest CO_2 i para wodna. Tlenek węgla (CO) jest produktem niepełnego spalania i jego zawartość w gazach spalinowych może wahać się w zakresie od 10% do kilku promili. Wynika to ze sprawności silników, pieców i tym podobnych urządzeń. Z zawartej w paliwie siarki 75–80% zostaje spalane do SO_2 , niewielka ilość (1–2%) do SO_3 , pozostała część siarki pozostaje w żużlu lub pyłe w postaci nielotnych siarczków metali lub innych związków. Im wyższa temperatura spalania, tym większa część azotu wprowadzonego wraz z powietrzem do komór spalania przechodzi w tlenki tego pierwiastka, głównie w postaci NO_2 . Bardzo niebezpieczne, chociaż występujące w małych ilościach, są zawsze obecne (niezależnie od rodzaju paliwa) węglowodory, w tym aromatyczne; szczególnie groźne są wieloopierścieniowe, na przykład benzopireny. Zagrożenia te wynikają z ich potencjalnej karcinogenności. Ilość emitowanych zanieczyszczeń bardzo mocno zależy od rodzaju paliwa. Za najgorsze uważa się paliwo o wysokiej zawartości siarki, a więc przede wszystkim paliwa stałe, takie jak węgiel brunatny i kamienny. Paliwa ciekłe, produkty przerobu ropy naftowej aktualnie poddawane są procesom odsiarczania. Najlepsze parametry posiadają paliwa gazowe, które po dokładnym odsiarczaniu ulegają praktycznie całkowitemu spalaniu do CO_2 i pary wodnej. Kolejnym źródłem zanieczyszczeń powietrza jest przemysł materiałów budowlanych, a szczególnie produkcja cementu. Mamy tu do czynienia z wprowadzeniem do atmosfery dużych ilości pyłu na etapie otrzymywania cementu oraz w procesach pakowania, składowania i transportu. Poza tym przemysł ten produkuje duże ilości spalin (szczególnie w przypadku przestarzałej metody mokrej, wymagającej dużych ilości energii). Także produkcji wapna w wapiennikach

i wypalaniu cegieł towarzyszy olbrzymie zużycie węgla, a co zatem idzie duża ilość zanieczyszczeń. Pył pochodzący z procesów technologicznych stosowanych w produkcji materiałów budowlanych ma charakter zasadowy i zawiera duże ilości tlenków Ca, Mg, Al, Na i K oraz pewne ilości związków metali ciężkich. Kolejnym źródłem zanieczyszczeń powietrza jest przemysł metalurgiczny. W procesach hutniczych powstają zarówno pyły, jak i gazy. Ich skład jest różny w zależności od technologii, przykładowo średni skład pyłu wielkopiecowego jest następujący: 12% SiO_2 , 5% Al_2O_3 , 15% CaO , 50% Fe_2O_3 , 5% C i 13% innych składników. Gaz wielkopiecowy poza parą wodną i CO_2 zawiera około 24% CO i 2% H_2 . Produkcja zanieczyszczeń w przemyśle hutniczym wiąże się też z działaniem aglomerowni i koksowni (wydziały surowcowe), które są szczególnie uciążliwe ze względu na wprowadzenie do powietrza bardzo agresywnych i uciążliwych substancji. Należą do nich poza tlenkami żelaza, węglowodory (w tym WWA), fenole, PH_3 , NH_3 , CO i wiele innych. Do niedawna bardzo istotnym źródłem zanieczyszczeń środowiska był transport i komunikacja. Nowoczesne silniki samochodowe stosujące benzynę bezołowiową i zaopatrzone w katalizatory rozkładające tlenki azotu i utleniające CO do CO_2 nie emitują w praktyce żadnych zanieczyszczeń. Stare silniki o nieodpowiednich parametrach były źródłem dużych ilości CO, NO_x , węglowodorów, SO_2 , Pb i C w postaci sadzy. Istotny wpływ na ilość zanieczyszczeń ma też stan techniczny silników i jakość paliwa.

Specyficznym rodzajem zanieczyszczeń powietrza jest **smog** i **fotosmog**. Jest to zanieczyszczenie wielofazowe, charakterystyczne dla obszarów wielkomiejskich. Smog zwany też londyńskim czy wilgotnym powstaje przy spalaniu węgla i drewna, głównie w piecach, kominkach czy też lokalnych kotłowniach. Tego typu źródła noszą nazwę niskiej emisji.

Smog londyński powstaje w sytuacji ograniczonej wymiany powietrza wywołanej układem inwersyjnym (zaburzony rozkład temperatury w powietrzu; zamiast spadku ze wzrostem wysokości następuje jej podwyższenie – powoduje to nieunoszenie się ciepłego powietrza z zanieczyszczeniami do góry i gromadzenie się ich przy powierzchni ziemi). Przy wysokiej wilgotności następuje kondensacja pary wodnej na cząstkach dymu (sadza, krzemionka) wraz z rozpuszczanymi gazami i innymi zanieczyszczeniami. Podczas dni smogowych notuje się wzrost liczby zgonów, głównie osób starszych z chorobami układu oddechowego i krążenia, a także nasilenie objawów chorobowych ze strony układu oddechowego w pozostałej części populacji.

Smog fotochemiczny (typu Los Angeles) powstaje w sytuacji dobrej pogody i braku pokrywy chmur, w miastach o dużym natężeniu ruchu samochodowego. W spalinach na skutek działania promieniowania ultrafioletowego rośnie ilość wolnych rodników, natlenków, ozonu, tlenków azotu i związków nitrozowych. Poza działaniem drażniącym i ogólnie toksycznym smogu fotochemicznego można domniemywać, że ma on działanie mutagenne.

Efekt cieplarniany

Współcześnie często poruszany jest problem dwutlenku węgla. Trzeba pamiętać, że substancja ta nie jest typowym zanieczyszczeniem atmosfery, lecz jest jej naturalnym składnikiem. Poziom CO_2 w historii Ziemi ulegał znacznym wahaniom na skutek działania czynników naturalnych. Podstawowym źródłem dwutlenku węgla w atmosferze, poza

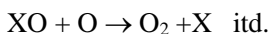
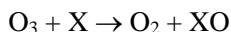
wybuchami wulkanów, jest proces utleniania biomasy (czy to poprzez oddychanie, czy też rozkład gnilny), jak również pożary lasów, łąk czy torfowisk. Obieg węgla w przyrodzie jest dobrze poznany i stosunkowo prosty. Od momentu powstania cywilizacji ludzkiej człowiek włączył się w ten cykl. Antropogenicznym źródłem CO_2 są przede wszystkim procesy spalania paliw kopalnych – węgla kamiennego, brunatnego, ropy naftowej, gazu ziemnego jak również biomasy. Drugim istotnym źródłem jest produkcja wapna palonego i cementu, związana z termicznym rozkładem węglanów. Zmiany poziomu CO_2 mają wpływ nie tylko na tempo przyrostu biomasy, ale również na średnią temperaturę Ziemi. Dwutlenek węgla uchodzi za najistotniejszy gaz cieplarniany. Nie jest to jednak prawda, gdyż głównym czynnikiem jest para wodna, której wpływ na efekt cieplarniany przekracza 90%. Jednak zmiany stężenia pary wodnej związane są jedynie z czynnikami naturalnymi. W ocenie zmian klimatycznych musimy brać pod uwagę fakt, że klimat na Ziemi w ciągu ostatnich 200 tysięcy lat cechuje olbrzymia zmienność. Okresy glacjałów (zlodowaceń) przeplatają się z interglacjałami. Mniej więcej od 20 tysięcy lat, czyli w czasie, w którym rozwija się cywilizacja ludzka, panuje okres ocieplenia, choć kilkakrotnie mieliśmy do czynienia z mniejszymi lub większymi krótkookresowymi silnymi wahaniami temperatury. Średnie stężenie CO_2 w okresie ociepleń jest istotnie wyższe niż w czasie zlodowaceń. Do XVII wieku, czyli momentu rozpoczęcia rewolucji naukowo-technicznej, poziom CO_2 w atmosferze można było uznać za naturalny. Po tym okresie obserwujemy szybki wzrost stężenia z wartości około 280 ppm do około 360 ppm. W sporym procencie wzrost ten może być wywołany przez działalność człowieka. Główna część przyrostu stężenia tej substancji miała miejsce w XX wieku, a zwłaszcza w ostatnich jego dekadach. W tym czasie obserwowano równoczesne ocieplenie klimatu na sporej części naszej planety i związane z tym procesy topnienia lodowców górskich, cofania się wokółbiegunowych pokryw lodowych, rozmarzania wiecznej zmarzliny, zmiany w poziomie opadów i związane z tym procesy stepowienia i pustoszenia, a równocześnie na innych terenach występowanie powodzi. Poza tym można zaobserwować wydłużenie okresów wegetacyjnych i zmiany w strukturze i zasięgu występowania fauny i flory. Wzrost temperatury wszechoceanów prawdopodobnie jest przyczyną obumierania koralowców (bielenie koralu), co skutkować może w przyszłości zniszczeniem raf koralowych i dramatycznymi zmianami morskich ekosystemów. Proces topnienia pokrywy lodowej lodowców biegunowych na razie nie podniósł w istotnym stopniu poziomu mórz, co w opinii niektórych mogło by zagrozić instalacjom portowym i niżej położonym terenom lądów. Bardziej groźnym problemem jest wysychanie zbiorników śródlądowych. Skrajnym przykładem jest kurczenie się powierzchni Jeziora (morza) Aralskiego, któremu w ciągu najbliższych kilkudziesięciu lat grozi całkowity zanik. Dla pewnej grupy krajów z zachodzących procesów klimatycznych wynikają pewne elementy pozytywne. Do nich między innymi należy Polska. Wzrost średniej rocznej temperatury spowodował wydłużenie okresów wegetacyjnych, co korzystnie wpływa na nasze rolnictwo. Wyższe temperatury w lecie i niższe opady sprzyjają branży turystycznej. Niestety są i negatywy. Generalnie mniejsza ilość opadów w sytuacji wzmożonego odpływu pogłębia deficyt wody, a Polska należy do krajów najuboższych w ten element w Europie. Przewidywany wzrost temperatury w wieku XXI może spowodować wzrost średniej temperatury Ziemi o 1,5 do 4,0°C, przy czym wartość niższa jest dużo bardziej prawdopodobna.

Międzynarodowe działania mające na celu ograniczenie emisji CO₂ (protokół z Kioto) na razie nie przynoszą wymiernych efektów. Tempo wzrostu zużycia paliw w Chinach, Indiach, Brazylii i innych szybko rozwijających się krajach Trzeciego Świata znacznie przekracza ograniczenia wprowadzone w Europie Zachodniej, Środkowej i Wschodniej, zwłaszcza że protokół z Kioto nie został zaakceptowany przez USA, Australię i kilka innych krajów.

Kolejnym składnikiem atmosfery jest metan. Trafia on do niej przede wszystkim z wybuchów wulkanów, procesów biochemicznych zachodzących w glebie, bagnach (gaz błotny), ryżowiskach i przewodach pokarmowych zwierząt. Od kilku lat wiemy też, że istotnym źródłem metanu w środowisku jest jego produkcja przez rośliny. Współcześnie do emisji metanu przyczynia się również człowiek. Wysypiska śmieci, wielkoprzemysłowa hodowla zwierząt, przemysł petrochemiczny oraz wydobywanie ropy naftowej, gazu ziemnego czy też węgla dostarczają do atmosfery olbrzymie ilości tej substancji. Metan podobnie jak CO₂ jest gazem cieplarnianym. Jednak jego działanie jest około 23 razy silniejsze (czyli 1 kg metanu powoduje taki sam efekt jak 23 kg CO₂). W przypadku metanu działają silne sprzężenia zwrotne. Wzrost temperatury wywołany CH₄ w atmosferze powoduje rozmarzanie syberyjskiej wiecznej zmarzliny oraz intensyfikację procesu tworzenia go na terenie bagien i torfowisk, co z kolei zwiększa stężenie metanu w atmosferze. Także wzrost temperatury oceanów powoduje rozkład hydratów metanu zgromadzonych przez miliony lat w obszarach dennych.

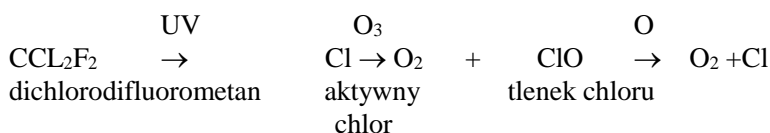
Warstwa ozonowa

Słońce emituje promieniowanie, w którego widmie duży udział ma składowa ultrafioletowa (w zakresie 290–400 nm). Jednak do powierzchni Ziemi (do dolnych warstw atmosfery) dociera tego promieniowania niewiele. Czynnikiem, który skutecznie pochłania ultrafiolet, jest ozon. Atmosfera Ziemi, w swym składzie pionowym wykazuje pewne zróżnicowanie. Na wysokości około 400 km promieniowanie UV-C rozbija cząsteczki O₂ na tlen atomowy. Wraz ze spadkiem wysokości i wzrostem gęstości rośnie udział O₂ i pojawia się ozon O₃. Obszar stratosfery pomiędzy 20–40 km nad powierzchnią Ziemi nosi nazwę ozonosfery. W przestrzeni tej w normalnych warunkach ustala się równowaga pomiędzy procesem tworzenia ozonu i jego zaniku w reakcjach fotochemicznych i łańcuchowych. Mechanizm ich jest stosunkowo prosty:



Funkcję X pełni najczęściej NO (tlenek azotu II), HO• (rodnik hydroksylowy, hydroksyl), Cl (chlor atomowy), Br (brom atomowy). Skuteczność niszczenia ozonu przez NO i HO• jest stosunkowo niewielka, natomiast jeden atom Cl może rozłożyć od 10 000 do 100 000 cząsteczek ozonu. W przypadku bromu działanie jest jeszcze wydajniejsze. Ozon stratosferyczny powstaje na równiku i transportowany jest w kierunku biegunów. Jego bezwzględna ilość jest niewielka, a maksymalne stężenie wynosi zaledwie 10 ppm (objętościowo), co oznacza 6×10^{18} cząstek na cm³. Grubość warstwy

ozonowej zazwyczaj podaje się w jednostkach zwanych Dobsonami (DU). 100 Dobsonom odpowiada warstwa ozonu o grubości 1 mm w warunkach normalnych ($p = 1013 \text{ hPa}$, $T = 273^\circ\text{C}$), czyli można powiedzieć, że Ziemia jest chroniona przed ultrafioletem słonecznym warstwą gazu o średniej grubości 3 mm (300 DU typowa średnia grubość warstwy ozonowej). Stężenie ozonu w atmosferze ulega sporym wahaniom. Oprócz wahań sezonowych występują zmiany okresowe: cykl zwykły 2-roczny, 11-letni – słoneczny, nieregularny związany z efektem „El Nino”, plus wahania związane z aktywnością wulkaniczną. Dzięki pracom OTP (Ozone Trends Panel), ONZ-towskiego programu badawczego stwierdzono, że od lat 60. XX wieku stężenie ozonu nad Antarktydą wyraźnie maleje. W latach 1979–2000 globalne stężenie spadło od 3% do 10%, przy czym silne wahania poziomu w latach 1991–1993 spowodowane były szczególnie wysoką aktywnością wulkaniczną. Od 1974 roku powszechnie uznawany jest za prawdziwy model F.S. Rowlanda i M.J. Moliny (meksykańskich fizykochemików atmosfery) o antropogenicznych przyczynach zmian stężeniach ozonu. Czynnikiem, który ma mieć decydujące znaczenie według tych autorów, jest chlor i brom, będące składnikami substancji produkowanych i emitowanych do atmosfery przez człowieka. Naturalny poziom Cl w atmosferze przed rewolucją naukowo-techniczną wynosił około 0,6 ppb (10^{-9} objętościowo). W latach 90. ubiegłego stulecia przekroczył 3,5 ppb, a aktualnie sięga 4 ppb. Za podstawowe źródło chloru uznawane są chlorofluorowęglowodory (CFC – *chlorofluorocarbons*), popularnie zwane freonami, i halony. Są one przyczyną niszczenia ozonosfery według schematu:



Freony zostały wprowadzone do użytku w latach 30. XX wieku przede wszystkim jako substancje robocze w agregatach chłodniczych, lodówkach, opakowaniach ciśnieniowych, a także jako czynniki spieniające przy produkcji pianek itp. Zastosowania te wynikały z ich dużej bierności chemicznej, niepalności, braku toksyczności i niskiego ciepła parowania. Halony i substancje pokrewne miały zastosowanie jako rozpuszczalniki (np. CCl_4 – tetra), ciecze robocze w gaśnicach, czy też skuteczne fumiganty (CH_3Br) w uprawie winorośli. W celu ograniczenia wzrostu stężenia Cl i Br w atmosferze podjęto liczne działania. W 1985 roku w Wiedniu 21 państw (bez PRL i Rumuni) podpisało I Ramowy Projekt ograniczenia emisji substancji zagrażających warstwie ozonowej. Kluczowe znaczenie dla ochrony atmosfery miał zawarty w 1987 roku Protokół Montrealski. Niestety całkowita rezygnacja z freonów jest trudna i kosztowna, gdyż zamienniki często mają gorsze parametry (np. żrący i toksyczny NH_3), dlatego dąży się do stosowania substancji w rodzaju HCFC (*hydrochlorofluorocarbons*), które ulegają rozkładowi w troposferze. Trzeba mieć świadomość, że czas połowicznego zaniku CFC jest długi (od 65 lat dla CFC – 11 CCl_3F , do 135 lat dla CFC – 12 CCl_2F_2) i dlatego antropogeniczny wpływ tych substancji na stan atmosfery będzie trwał co najmniej do końca XXI wieku. Za negatywne skutki wzrostu ilości UV docierającego do powierzchni Ziemi uważa się zagrożenia dla planktonu oceanicznego. Praktycznie

całość promieniowania UV jest pochłaniana przez powierzchniowe warstwy wody, gdzie ilość planktonu i fitoplanktonu jest największa. Także organizmy lądowe są narażone na mutacyjne oddziaływanie tego promieniowania. Dla człowieka wiąże się to z problemem wzrostu częstości występowania czerniaka skóry i zaćmy. W literaturze ekologicznej jako koronny dowód związku częstości występowania tych chorób z narażeniem na słoneczne UV podaje się wysoką zapadalność na nie u emigrantów ze Skandynawii mieszkających w Australii w stosunku do powszechności występowania tych chorób w krajach pochodzenia. Dodatkowo jednak trzeba pamiętać, że istotne zmiany poziomu stężenia ozonu notowane są nad Antarktydą i w okolicach przyległych, jednak nad Australią spadek stężenia jest stosunkowo niewielki i notowany przez krótki czas. Obniżenie stężenia nad Arktyką jest też dużo mniejsze. Na średnich szerokościach geograficznych zmiany stężenia ozonu są małe i najczęściej występują na przełomie stycznia i lutego pomiędzy godziną 21. i 23., z tego względu w Polsce nie notuje się istotnych zmian ilości promieniowania UV docierającego do powierzchni Ziemi.

Ozon w troposferze

Troposfera jest dolną częścią atmosfery (0–15 km). Stężenie ozonu w jej obszarze jest znacznie niższe niż w stratosferze. Fakt ten ma duże znaczenie dla organizmów żywych z tego względu, że ozon jest substancją silnie toksyczną zarówno dla zwierząt, jak i roślin. Dla człowieka DP_{50} wynosi 1 ppm, natomiast już od 120 ppb u osób szczególnie wrażliwych mogą pojawić się zaburzenia oddechowe. W przypadku organizmów roślinnych działa hamująco na ich wzrost. Stężenie ozonu w różnych częściach naszej planety wykazuje istotne wahania i zazwyczaj mieści się w przedziale od 20–60 ppb. Zmiany te związane są przede wszystkim z działalnością człowieka. Bardzo prostym pośrednim dowodem na antropogeniczność źródeł zanieczyszczeń troposfery ozonem jest fakt, że jego wyższe poziomy notuje się na terenach zurbanizowanych. Przed pojawieniem się masowego samochodu stężenie ozonu w dolnych warstwach atmosfery nie przekraczało 10 ppb. Zasadnicza część ozonu powstaje w stratosferze w wyniku reakcji fotochemicznych. Pierwszym etapem jest fotodysocjacja NO_2 na NO i atomowy tlen, a ten z kolei reaguje z O_2 w obecności czynnika odbierającego nadmiar energii i powstaje O_3 . Istotne znaczenie dla syntezy ozonu ma poziom tlenków azotu, a te z kolei pochodzą między innymi z procesów spalania w silnikach spalinowych (zarówno benzynowych, jak i diesla), pieców hutniczych itp. To działalność człowieka ma istotny wpływ na stężenie ozonu w troposferze. Generalnie jednak nie można też zapominać o czynnikach naturalnych, takich jak wyładowania atmosferyczne (burze) czy też pożary lasów. Jeżeli wzrost stężenia ozonu stratosferycznego uznajemy za korzystny ze względu na ochronę powierzchni Ziemi przed promieniowaniem UV, to wzrost stężenia w troposferze jest czynnikiem niekorzystnym. Na terenach leśnych i rolniczych w przypadku znacznego wzrostu ilości ozonu obserwuje się zwolnienie przyrostu biomasy, a co za tym idzie plonów, co wpływa na efektywność produkcji rolniczej. Na obszarach miejskich istnieje ścisły związek z częstością występowania nasilenia objawów astmy i innych problemów z układem oddechowym, szczególnie u ludzi z grup ryzyka. Także fakt, że ozon jest efektywnym gazem cieplarnianym nie może być zaniedbywany.

Ozon w pomieszczeniach zamkniętych

Źródłem dodatkowych ilości ozonu w pomieszczeniach są przede wszystkim urządzenia elektryczne typu: kserokopiarki, drukarki laserowe, telewizory starej generacji, jonizatory powietrza, aparatura do ozonowania wody itp. W szpitalach źródłem ozonu są lampy UV i inne urządzenia elektryczne do odkażania, a także wiele innych przyrządów wykorzystujących energię elektryczną. Czynnikiem obniżającym stężenie ozonu są źródła substancji ulegających utlenieniu, przede wszystkim NO i CO (paleniska domowe), związki karbonylowe i inne pochodzące z emisji z wykładzin, tapet, lateksu, mas szpachlowych, farb emulsyjnych i klejów. Produkty reakcji ozonu z tymi substancjami są często bardziej toksyczne od samego ozonu. Tego typu zagrożenie wzrasta w nowo wyposażanych i remontowanych pomieszczeniach i dlatego ważne jest przestrzeganie czasów karencji dla poszczególnych produktów, a także zachowanie odpowiedniego tempa wymiany powietrza w pomieszczeniach. Ocenia się, że aktualnie około połowy populacji amerykańskiej mieszka lub pracuje w budynkach o przekroczonej zawartości ozonu (NDS według norm amerykańskich wynosi 0,12 ppm). Zanieczyszczenie powietrza ozonem i produktami jego reakcji z innymi substancjami w budynkach jest jedną z przyczyn występowania zespołu chorób zwanego „syndromem chorych budynków”. Udowodniony jest związek z podwyższonym stężeniem ozonu a częstością występowania ataków astmy.

Kwaśne deszcze

Naturalna kwasowość wody opadowej (deszczu, śniegu) wynosi około 5,6. Wartość ta wynika z równowagi pomiędzy CO_2 i H_2O . W latach 70. XX wieku w Skandynawii znane były przypadki opadu deszczu o $\text{pH} \sim 2$, czyli równej 0,01 molowemu roztworowi HCl. Tak wysoka kwasowość spowodowana była przez działalność człowieka i wiązała się z importem przez ten obszar zanieczyszczeń transgranicznych pochodzących z terenu Wielkiej Brytanii, Niemiec (przede wszystkim dawnego NRD) oraz Polski.

Emisja SO_2 , podstawowego czynnika wpływającego na zakwaszenie powietrza, w latach 70. w NRD osiągała wartość bliską 50 ton/ km^2 na rok. Dla porównania, w sąsiadującym RFN wynosiła tylko 17 ton/ km^2 na rok i 25 ton/ km^2 na rok w Polsce.

W skali planety 90% emisji na terenach dotkniętych problemem kwaśnych deszczy pochodzi ze źródeł antropogennych. W literaturze są podawane dość rozbieżne dane dotyczące wielkości emisji SO_2 , tak ze źródeł naturalnych, jak i sztucznych. Ocenia się, że na początku lat 90. ze źródeł sztucznych pochodziło około 160 ml ton SO_2 na rok, a z naturalnych około 50 ml ton, przy czym emisja ze źródeł naturalnych wykazuje duże wahania (wybuchy wulkanów). W naszym kraju od kilku lat notowany jest znaczny postęp w sprawie ochrony środowiska. Wynika on głównie ze spadku aktywności przemysłowej w gałęziach przemysłu szczególnie uciążliwego dla środowiska, czyli w energetyce i przemyśle hutniczym, a także z inwestycji poczynionych w postaci instalacji odsiarczania spalin w elektrowniach: „Jaworzno”, „Turów” i „Bełchatów”.

Polska lista głównych „trucicieli” obejmuje 80 zakładów, jednak i ona ulega systematycznemu skróceniu w związku z czynionymi inwestycjami proekologicznymi. Spowodowały one ograniczenie emisji SO_2 mniej więcej o połowę w ciągu ostatnich

10 lat. Trzeba sobie zdawać sprawę, że ciągle produkcja zanieczyszczeń jest o wiele za duża w porównaniu z wymogami Unii Europejskiej. Emisja w Polsce wynosi około 2,3 milionów ton/rok SO_2 ; 1,1 miliona ton/rok NO_2 ; najgorzej jest z emisją CO_2 , która bardzo wolno maleje i wyniosła w 1997 roku około 360 milionów ton. Ograniczenia nakładane na nasz kraj w związku z protokołem z Kioto i przynależnością do Unii Europejskiej powodują problemy dla polskiej gospodarki w związku z rosnącym zapotrzebowaniem na energię, a obowiązującymi malejącymi limitami emisji tej substancji.

SO_2 w atmosferze ulega utlenieniu do SO_3 , którego właściwości kwasotwórcze są dużo większe. Proces utlenienia ma charakter albo homogeniczny (w fazie gazowej), albo heterogeniczny (gazowa, ciekła). Podstawowymi czynnikami utleniającymi są rodnik hydroksylowy, tlenki azotu i ozon. Przenikanie SO_2 i SO_3 ma postać depozycji suchej (opad suchy), czyli sorpcji substancji gazowych bezpośrednio przez rośliny, glebę, wody powierzchniowe i budynki, jak i depozycji mokrej, czyli substancje rozpuszczone w wodzie mywane są z atmosfery.

Źródłem emisji mogą być kominy domowe, rury wydechowe samochodów i inne procesy spalania blisko powierzchni ziemi (niska emisja), jak i kominy fabryczne i spaliny pochodzące z samolotów (wysoka emisja). W wielkich miastach 90% zanieczyszczeń pochodzi z niskiej emisji, przy czym zależy ona w istotny sposób od pory roku i warunków meteorologicznych.

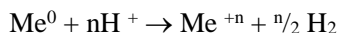
Niska emisja powoduje wzrost stężenia zanieczyszczenia blisko emitera, natomiast wysoka w dużej odległości w kierunku ruchu mas powietrza. Wrażliwość środowiska na zakwaszenie zależy od ilości i stężenia substancji zakwaszających w opadzie oraz od właściwości chemicznych gleby, skał, wód powierzchniowych, jak i od rodzaju i ilości elementów żywych.

Zakwaszenie sprzyja migracji jonów metali z gleby i skał. Powoduje to wzrost stężenia kationów w wodach powierzchniowych i podskórnych. O odporności wód powierzchniowych na zakwaszenie decyduje ich zasadowość. Generalnie jednak wody są najbardziej czułe na zmiany kwasowości opadu. Odporność gleb wiąże się z ich pojemnością buforową. Wielkość ta zależy od składu gleby. Może być ona bardzo mała i dotyczy to pustyń i terenów, na których występują krzemionka, kwarc, piaskowce i granity. Natomiast bardzo dużą pojemność buforową wykazują skały osadowe pochodzenia organicznego, przede wszystkim węglanowe (wapienie, dolomity i inne skały zasadowe). Zakwaszenie gleb ma istotny wpływ na produktywność ekosystemu. Na terenach leśnych wzrost zakwaszenia powoduje wzmożoną migrację jonów glinu. Zmniejsza to odporność roślin (szczególnie lasów iglastych) na choroby. SO_2 w powietrzu przy poziomach istotnie odbiegających od naturalnych może wywoływać uszkodzenie aparatów szparkowych. Efekt ten notowany jest szczególnie w Europie Środkowej i Wschodniej, przy czym zjawisko to wiązać się może z innymi czynnikami (np. zmianami klimatycznymi, skróceniem czasu trwania zimy, obniżeniem poziomu wód gruntowych itp.). Trzeba mieć świadomość, że opad związków siarki z deszczem jest źródłem siarki niezbędnej do normalnego wzrostu roślin. W rolnictwie opad kwaśnych deszczy może zmniejszyć plony, zwłaszcza zbóż. Kwas azotowy w stężeniu poniżej 10^{-5} mola/dm³ sprzyja przyrostowi biomasy, będąc źródłem związków azotowych, natomiast w stężeniach większych hamuje procesy fotosyntezy.

Szkodliwość w gospodarce wiąże się z niszczeniem materiałów budowlanych, przede wszystkim węglanowych. Tynki wapienne, licówki marmurowe itp. ulegają szybkiej korozji według prostego mechanizmu:



Także korozja metali ulega szybkiemu przyspieszeniu w przypadku zakwaszenia środowiska. W przypadku opadu o $\text{pH} < 4,5$ można mówić o bezpośrednim wypieraniu wodoru z roztworu.



A w przypadku pH w granicach 4,5–5,6 przyspieszeniu ulega jedynie korozja elektrochemiczna. Ocenia się, że około 40% stali produkowanej w ciągu roku ulega zniszczeniu w wyniku korozji, co nie jest bez znaczenia dla stanu środowiska.

Ochrona powietrza atmosferycznego przed szkodliwymi zanieczyszczeniami sprowadza się przede wszystkim do:

1. Sprawowania nadzoru zapobiegawczego, polegającego na podejmowaniu skutecznych decyzji dotyczących lokalizacji i rodzaju obiektów stwarzających zagrożenie dla stanu powietrza (zakładów przemysłowych, elektrowni, ciepłowni, składowisk odpadów, szlaków komunikacyjnych itd.).
2. Ograniczenie emisji zanieczyszczeń poprzez stosowanie technologii mało lub bezopadowych, dobór odpowiedniej jakości paliw, na przykład niezasiarczonego węgla itp.
3. Wprowadzenie urządzeń i technologii redukujących ilość zanieczyszczeń przenikających do środowiska (filtry, technologie odsiarczania spalin, katalizatory w pojazdach mechanicznych itp.).

Piśmiennictwo

- Alloway B.J., Ayres D.C., *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*, PWN, 1999.
- Chelmecki W., *Woda – zasoby, degradacja, ochrona*, PWN, 2002.
- Codex Alimentarius, Abridged Version FAO/WHO, Roma 1990.
- Czapski J., Wieland A., *Dodatki do żywności – przyjaciel czy wróg?*, PWRiL, Poznań 1992.
- Gomółka E., Szaynok A., *Chemia wody i powietrza*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
- Monitor Polski D.U. nr 18, Warszawa 1997.
- Monitor Polski D.U. nr 22, Warszawa 1993.
- Monitor Polski D.U. nr 35, Warszawa 1990.
- Monitor Polski D.U. nr 55, Warszawa 1998.
- Monitor Polski D.U. nr 123, Warszawa 2006.
- Monitor Polski D.U. nr 61, Warszawa 2007.
- Nikonorow M., Urbanek-Karłowska B., *Toksykologia żywności*, PZWL, Warszawa 1987.
- O'Neill P., *Chemia środowiska*, PWN, Warszawa–Wrocław 1998.
- Rutkowski A., Gwiazda S., Dąbrowski K., *Dodatki funkcjonalne do żywności*, Agro & Food Technology, Katowice 1993.
- Sikorski Z.E. (red.), *Chemia żywności*, WNT, 2006.